

**KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN NANOKOMPOZİT
HİDROJEL SİSTEMLERİN TASARIMI, SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
SELF-HEALING NANOCOMPOSITE HYDROGEL
SYSTEMS**

NURNİSA ELÇİN

PROF. DR. HATİCE KAPLAN CAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN NANOKOMPOZİT HİDROJEL SİSTEMLERİN TASARIMI, SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nurnisa ELÇİN

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Mart 2023, 107 sayfa

Sunulan tez çalışmasının temel amacı kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sistemlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. Kendi kendini onarabilme modeli doğadan taklit ederek malzemeye uyarlanan biyo-benzetim (biomimetic) sürecidir. Kendi kendini onarabilen polimerler havacılık, uzay, savunma sanayi ve biyomedikal malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu malzemelerin birçoğu kendini onarabilme kapasitesi ve tekrar tekrar kendini onarım kabiliyeti konusunda yetersiz kalmaktadır. Nanokompozit hidrojel sistemlerin yapısında bulunan çiftli (dual) fiziksel çapraz bağlanma ve kimyasal çapraz bağlanma ağ yapısı sayesinde dinamik bağ değişimi ile kendini onarım yeniden düzenlenebilmektedir.

Bu polimerlere kendi kendini onarabilme özelliği kazandırılması ve kendini onarım mekanizmasını tetikleyici Yakın Kızılötesi (NIR) ışık kullanımı incelenmektedir. NIR ışık duyarlı nanokompozit hidrojinin tekrar tekrar kendini onarabilmesi için gerekli mekanizmaları geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sentezi akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinden, Laponit RD kili ve Jelatin varlığında *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmektedir.

Nanokompozit hidrojel sistemi Yakın Kızıl Ötesi (NIR) ışığa duyarlı hale getirip kendi kendini onarım sağlamak amacıyla Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesi fototermal ajan olarak kullanılmaktadır. Nanokompozit hidrojel sistemde mevcut olan fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar tersinir (reversible) deformasyon sağlamaktadır. Kendini onarım kapasitesinin daha da artırılması amacıyla fototermal katkılar ile sentez reçeteleri hazırlanarak Yakın Kızılötesi (NIR) ışık tetikleyicisi ile kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezlenmektedir.

Karakterizasyon, yapı-özellikler spektroskopik yöntemler olan Attenuated Total Reflectance-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR), Proton Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak yapılmaktadır. Termal analiz yöntemi olan eş zamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC) analizleri ile kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklıkları araştırılmaktadır.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile kopolimerin ve NIR ışık duyarlı dolgu malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı ve ısı geçişleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize malzemenin dinamik mekanik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Nanokompozitlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Parçacık boyutu ve Zeta potansiyeli ölçümleri için Zeta-Potansiyeli ve mobilite ölçüm cihazı (Zeta) deney metodu kullanılmaktadır. Nanokompozit hidrojellerin çapraz bağlanma oranını bulmak için şişme deneyleri yapılmıştır.

Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri, Halloysit Nanotüp ve HNT yüzeyinde sentezlenmiş Polidopamin ve Nanokompozit hidrojel ait ATR-FTIR spektrumu incelenmiş; yapı-özellik ilişkileri karakteristik pikler ile açıklanmıştır. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait termoanalitik sonuçlar yaklaşık %19.3 kadar kütle kaybı olmadan kalan kısım için potasyum persülfat başlatıcı grupları nedeniyle kalan inorganik faz olarak değerlendirilmiştir. HNT@Polidopamin numunesine ait XPS analizi incelendiğinde karbon (C1s) seviyesindeki ciddi artış dopaminin HNT yüzeyinde polimerizasyona uğradığını kanıtlamaktadır. DMA analizine göre sıcaklık arttıkça depolama modülüsünde azalma gözlenmektedir. Bu durum termoplastik matrisli kompozitlerin tipik özelliği olan sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülüsünde azalma eğilimini

kanıtlamaktadır. Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel SEM ile karakterize edildiğinde HNT@Polidopamin malzemenin kenarları belirsiz ve pürüzlü yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. NIR ile muamele edilen nanokompozit malzeme içerisindeki polidopaminin fototermal özelliğe sahip olmasından dolayı ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek kendi kendini onarabilen yapı gözlemlenmiştir.

Tekrar tekrar kendini onarabilen polimerlerin çevreye katkısı ve geridönüşüm için alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Kendi kendini onarım mekanizmasının bir kereden fazla tekrar ettiğine ve aynı yerden onarımın bir kereden fazla gerçekleştiğine dair çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendini onarım, nanokompozit, hidrojel, Yakın Kızılötesi (NIR), çapraz bağlanma, kopolimer/kil, akıllı polimerler.

ABSTRACT

DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELF-HEALING NANOCOMPOSITE HYDROGEL SYSTEMS

Nurnisa ELÇİN

Master Degree, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

March 2023, 107 pages

The main aim of the presented thesis is to design, synthesize and characterize self-healing nanocomposite hydrogels. Self-healing model is a biomimetic process that is adapted to the material by imitating it from nature. Self-healing polymers are used in many fields such as aviation, space, defense industry and biomedical materials. Many of these materials fall short in their self-healing capacity and self-healing ability over and over again. Thanks to the dual physical cross-linking and chemical cross-linking network in the structure of nanocomposite hydrogel systems, self-healing can be rearranged by dynamic bonds exchange.

The use of Near Infrared (NIR) light to give these polymers self-healing properties and to trigger the self-repair mechanism is examined. Research is being carried out to develop the necessary mechanism for the NIR responsive nanocomposite hydrogel to repair itself over and over again. Self-healing nanocomposite hydrogel synthesis is carried out from acrylamide and maleic anhydride monomers in the presence of Laponit RD clay and gelatin by in-situ solution complex radical copolymerization method.

HNT@Polydopamine material obtained by dopamine oxidative polymerization on the surface of Halloysite Nanotube (HNT) is used as a photothermal agent in order to response the nanogel system to Near Infrared (NIR) light and to provide self-healing. Physical and chemical cross-links presented in the nanogel system provide reversible

deformation. In order to further increase its self-healing capacity, synthesis prescriptions are prepared with photothermal additives and nanocomposite hydrogel can repair itself with Near Infrared (NIR) light trigger is synthesized.

Characterization and structure-property relations are carried out using spectroscopic methods such as Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (H-NMR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Decomposition temperatures of the polymers are investigated by used with thermal analysis method such simultaneous Thermal Gravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimetry (TGA/DSC) analysis. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) results were obtained for the glass transition temperature and thermal transitions of the copolymer and NIR sensitive filler material. DMA results give the information about the surface morphology of the nanocomposites. Scanning Electron Microscope (SEM) Analysis was performed to obtain information about the surface porosity of the nanocomposites. Zeta potential and mobility measuring device (ZETA) test method is used for particle size and Zeta potential measurements. Swelling experiments were performed to find the cross-linking ratio of nanocomposite hydrogels.

ATR-FTIR spectrum of the Poly(MA-co-AAm) copolymer, Halloysite Nanotube and Polydopamine synthesized on HNT surface and nanocomposite hydrogel was examined; the structure-property relationships are explained by characteristic peaks. Thermoanalytical results of the Poly(MA-co-AAm) copolymer were evaluated as the remaining inorganic phase due to potassium persulfate initiator groups for the remaining fraction without mass loss of about 19.3%. XPS analysis of HNT@Polydopamine sample is examined, the severe increase in the carbon (C1s) level proves that dopamine has undergone the polymerization on the HNT surface. Regarding the DMA analysis, as the temperature increases, a decrease in the storage modulus is observed. It proves the tendency of the storage modulus to decrease with the increase in temperature, which is typical of thermoplastic matrix composites. When the nanocomposite hydrogel containing different amounts of HNT@Polydopamine is characterized by SEM, it is understood that the HNT@Polydopamine material has uneven edges and rough surface. Due to the photothermal property of polydopamine in the NIR-treated nanocomposite material, a self-healing structure was observed by converting light energy into heat energy.

It has been proven that self-healable polymers over and over again can be an alternative for recycling and giving contribution to environment. There have been studies that the self-healing mechanism repeats more than once and the healing from the same place occurs more than once.

Keywords: Self-healing, nanocomposite, hydrogel, Near Infrared (NIR), cross-linking, copolymer/clay, smart polymers.



TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca bana rehberlik eden, kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, bilim yolunda her zaman disiplinini örnek alacağım hem dost hem Hoca olarak hayat boyunca fikirlerine kulak vereceğim değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN'a,

Bilimsel tecrübeleri ile her zaman destek olan kıymetli hocam Doç. Dr. Serap KAVLAK'a,

Laboratuvar çalışmalarında desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen kardeşim gibi sevdiğim sevgili arkadaşım Fatma DÖNMEZ'e ve çalışma grubu arkadaşlarım Nuri ALA'ya, Hasan KAYA'ya, Burcu AKAR'a

Yaşam enerjilerim sevgili eşim Seçkin ELÇİN'e, aslan oğullarım Umut'a ve Güney'e,

Hayatım boyunca bana her koşulda destek veren ve sabır gösteren, önceliklerini her zaman benim önceliklerime göre değiştiren ve bunun karşılığını hiçbir zaman tam ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemde en büyük katkıları olan, bu hayatta hiçbir şeye asla değişmeyeceğim canım annem ve babam, Münevver-Kemal ÖZKIRAN'a, kardeşim Mustafa ÖZKIRAN'a,

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Nurnisa ELÇİN

Mart 2023, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR.....	vii
ÇİZELGELER.....	xi
ŞEKİLLER.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Tanımı ve Tarihçesi.....	6
2.1.1. Biyo-esinlenmiş Malzemelerde Kendi Kendini Onarım.....	8
2.1.2. Kendini Onarabilen Akıllı Polimerler.....	9
2.1.3. Kendini Onarabilen Hidrojel Sistemler	11
2.2. Kendini Onarabilen (Self-healing) Sistemlerin Mekanizması ve Kimyası	13
2.2.1. Otonom (Autonomic) Kendini Onarabilen Malzemeler	13
2.2.2. Otonom Olmayan (Non-autonomic) Kendini Onarabilen Malzemeler	15
2.2.3. Dışsal (Ekstrinsik) Kendini Onarım Mekanizması	15
2.2.4. İçsel (İntrinsik) Kendini Onarım Mekanizması	16
2.2.5. Fiziksel Etkileşimler	16
2.2.6. Kimyasal Etkileşimler.....	18
2.3. Yakın Kızıl Ötesi (NIR) Işık Sistemleri ile Uyarma ve Kendi Kendini Onarım..	18
2.3.1. Yakın Kızıl Ötesi (NIR) Işık.....	18
2.3.2. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Çalışma Prensipleri	18
2.3.3. Fototermal Terapi (PTT) Ajanı olarak Polidopamin (PDA).....	20
2.4. Şekil Hafıza Etkisi (SME).....	21
2.5. Fototermal Duyarlı Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sistemler.....	22
2.5.1. Kompleks Radikal Kopolimerizasyonu	24

2.5.2. Yük Transfer Kompleksi (CTC).....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	29
3.2. Sentez Yöntemleri.....	30
3.2.1. Akrilamid (AAm) ve Maleik Anhidrit (MA) Monomerlerinin Sulu Fazda Kopolimerizasyonu.....	30
3.2.2. Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde Dopamin Oksidatif Polimerizasyonu (HNT@Polidopamin)	32
3.2.3. Kendi Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sentezi.....	35
3.3. Karakterizasyon ve Analiz Yöntemleri.....	39
3.3.1. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi.....	40
3.3.2. (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Simultane TGA-DSC)).....	40
3.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri.....	40
3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	40
3.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	41
3.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri	41
3.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	41
3.3.8. Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyeli Ölçümü	41
3.3.9. Şişme Deneyleri	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimeri Sentezi ve Karakterizasyonu	43
4.1.1. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine Ait Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi Analizleri	44

4.1.2. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerinin Termal Analizi (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Simultane TGA-DSC))	47
4.1.3. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerinin Dinamik Mekanik Analizi	50
4.1.4. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine Ait ¹ H-NMR Analizi	53
4.2. Halloysit Nanotüp Yüzeyinde Sentezlenen Polidopamin (HNT@Polidopamin) Karakterizasyonu ve Analizleri	55
4.2.1. HNT@Polidopamin'e ait Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri	56
4.2.2. HNT@Polidopamin Termal Analizi	58
4.2.3. HNT@Polidopamin'e ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri	62
4.2.4. HNT@Polidopamin Dinamik Mekanik Analizi (DMA)	67
4.2.5. HNT ve HNT@Polidopamin'e ait Parçacık Boyutu ve Zeta-Potansiyeli Ölçümü	70
4.3. Kendi Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sistemin Karakterizasyonu	72
4.3.1. Nanokompozit Hidrojelerle ait ATR-FTIR Spektroskopisi	74
4.3.2. Nanokompozit Hidrojellerin Termal Gravimetrik Analizi (TGA)	77
4.3.3. Nanokompozit Hidrojelerle ait Dinamik Şişme Deneyleri	80
4.3.4. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Çalışmaları	84
4.3.5. Nanokompozit Hidrojellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	86
5. TOPLU SONUÇLAR	90
6. KAYNAKLAR	98

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar.....	29
Çizelge 4.1. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumu band yorumları.....	46
Çizelge 4.2. [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine ait Termoanalitik Sonuçlar.....	49
Çizelge 4.3. HNT ve HNT@Polidopamin numunelerinin Termoanalitik Sonuçları.....	62
Çizelge 4.4. Hazırlanan nanokompozit hidrojellerin kimyasal kompozisyonları.....	74
Çizelge 4.5. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitler ve HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit için Termoanalitik Sonuçlar.....	80
Çizelge 4.6. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin Şişme Deneyi Sonuçları.....	81
Çizelge 4.7. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin %S değerleri.....	82
Çizelge 4.8. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin Denge Su İçeriği (DSİ) değerleri.....	83

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Polimerik kompozitin otonom kendini onarım mekanizması [11].....	6
Şekil 2.2. Kendi kendini onarabilen polimerler hakkındaki makale sayıları “Web of Science, Haziran 2021” (www.webofscience)	7
Şekil 2.3. Biomimetik süreçler [64].....	9
Şekil 2.4. Kendini onarabilen akıllı polimerler [63].....	10
Şekil 2.5. Kendini onarabilen elektronik deri uygulaması [62].....	11
Şekil 2.6. Polimer zincirlerinin kendi kendini onarımı [50].....	12
Şekil 2.7. Kendini onarabilen malzemelerin sınıflandırılması [4].....	14
Şekil 2.8. Kendi kendini onarım mekanizması [89].....	17
Şekil 2.9. Dopaminin kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.10. Halloysit Nanotüplerin (HNT) yapısı ve görüntüleri [86]	23
Şekil 2.11. Elektron Akseptör (A) ve Elektron Donör (D) ve Monomerlerinin Yük Transfer Kompleksi (CTC) Oluşturma Mekanizması.....	25
Şekil 2.12. Yük Transfer Kompleksi (CTC üzerinden gerçekleşen) Poli(MA-ko-AAm) kopolimerizasyonun şematik olarak gösterimi.....	26
Şekil 3.1. Akrilamid monomerinin kimyasal yapısı [70].....	30
Şekil 3.2. Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı [70].....	30
Şekil 3.3. MA:AAm 1:1 monomer besleme ile kopolimeri sentezi	31
Şekil 3.4. Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri.....	32
Şekil 3.5. HNT yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu [24].....	33
Şekil 3.6. Halloysit Nanotüp (HNT) dispersiyonu.....	33
Şekil 3.7. Dopamin oksidatif polimerizasyonu	34

Şekil 3.8. HNT@Polidopamin sentezi.....	34
Şekil 3.9. a. Jelatin kimyasal yapısı; b. Laponit RD kilinin yapısı.....	35
Şekil 3.10. Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel deney mekanizması[24].....	36
Şekil 3.11. Isıl reaksiyon için hazırlanmış nanokompozit hidrojel.....	37
Şekil 3.12. Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel.....	37
Şekil 3.13. NIR lazer ile kendi kendini onarım deneyi.....	38
Şekil 3.14. Fototermal ajan içermeyen nanokompozit hidrojel.....	39
Şekil 4.1. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerinin ATR-FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.2. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerinin kısmi hidrolizinin gösterilmesi.....	45
Şekil 4.3. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait TGA termogramı.....	48
Şekil 4.4. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait DSC termogramı.....	50
Şekil 4.5. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık Eğrisi.....	51
Şekil 4.6. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Kayıp Modülü (LM)-Sıcaklık Eğrisi.....	52
Şekil 4.7. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Tan δ -Sıcaklık eğrisi.....	53
Şekil 4.8. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait ^1H -NMR spektrumu $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ çözücüsü içinde $25\pm 0.1^\circ\text{C}$	54
Şekil 4.9. Dopaminin, halloysit nanotüpleri üzerinde polimerizasyonunun şematik olarak gösterimi	56
Şekil 4.10. Halloysit Nanotüp (HNT), Dopamin ve HNT@Polidopamin'e ait ATR-FTIR spektrumları.....	57
Şekil 4.11. HNT ve HNT@Polidopamin'e ait TGA termogramı.....	59

Şekil 4.12. HNT örneğine ait DTG termogramı.....	59
Şekil 4.13. HNT@Polidopamin örneğine ait DTG termogramı.....	61
Şekil 4.14. HNT ve HNT@Polidopamin numuneye ait XPS genel taraması.....	63
Şekil 4.15. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin C1s piki için XPS taraması.....	64
Şekil 4.16. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin N1s piki için XPS taraması.....	65
Şekil 4.17. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin Si2p piki için XPS taraması.....	66
Şekil 4.18. HNT ve HNT@Polidopamin Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık Eğrileri.....	67
Şekil 4.19. HNT ve HNT@Polidopamin Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık Eğrileri.....	68
Şekil 4.20. HNT ve HNT@Polidopamin Tan δ -Sıcaklık eğrileri.....	69
Şekil 4.21. Halloysit Nanotüplerin (HNT) Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları.....	71
Şekil 4.22. HNT@Polidopamin Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları.....	72
Şekil 4.23. NIR tetikleyici olarak kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel mekanizmasının şematik olarak gösterimi[116].....	73
Şekil 4.24. Nanokompozit hidrojel sistemlere ait ATR-FTIR spektroskopisi.....	76
Şekil 4.25. Nanokompozit hidrojel sistemlere ait TGA termogramları.....	79
Şekil 4.26. 0.2 gram (M1), 0.4 gram (M2), 0.6 gram (M3) ve 0.8 gram (M4) HNT@Polidopamin Nanokompozit hidrojel sistemlere ait % şişme-zaman grafiği.....	83
Şekil 4.27. 0.6 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile kendi kendini onarımı.....	85

Şekil 4.28. HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen başarısız onarım deneyi.....	85
Şekil 4.29. 0.2 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı.....	86
Şekil 4.30. 0.4 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı.....	87
Şekil 4.31. 0.6 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı.....	88
Şekil 4.32. 0.8 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı.....	89
Şekil 4.33. Nanokompozit hidrojin NIR ışık ile kendi kendini onarımı.....	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

W	Watt
g	Gram
mg	Miligram
nm	Nanometre
cm	Santimetre
mL	Mililitre

Kısaltmalar

ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans	
TGA	Termogravimetrik Analiz	
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi	
CTC	Yük Transfer Kompleksi	
AAM	Akrilamid	
MA	Maleik Anhidrit	
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı	
HNT	Halosit Nanotüp	
KPS	Potasyum Persülfat	

1. GİRİŞ

Kendini onarabilme ve kendi kendini iyileştirme modeli doğadan taklit ederek malzemeye uyarladığımız bir biyobenzerim (biomimetic) sürecidir. Bir Çin atasözüne göre “Healed up without any treatment (不药而愈, *bù yào ér yù*)” yani tedavi görmeden iyileşmek inancı uzun yıllardır Uzak Doğu toplumlarında benimsenmektedir. Bu inanışa göre cerrahi travmadan veya psikolojik rahatsızlıklardan kaynaklı acı çeken insanlar için tedavi görmeden iyileşme olabileceği umut edilmektedir [1-5].

Mikroplastik kirlenmelerin, polimer atıkların arttığı bu zamanda günümüz teknolojisi artık limit değerine ulaşmıştır. Malzemenin kullanım ömrünü uzatmak ancak belli bir noktaya kadar geçerli olmaktadır. Malzemelerde zamanla hasar ve bozulma karşısında oluşan mikroçatlaklar yüzünden malzemenin dayanımı azalmaktadır. Mikroçatlaklar tamir edilmezse malzemenin kullanım ömrü kısalmaktadır. Oluşan atıkların azaltılması için ürünlerin kendi kendini toparlayabilmesine ve kendini onarabilen (self-healing) polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır [6-10].

Bu tezin amacı, biyomedikal alanda ve akıllı mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere kendi kendini onarabilen nanojel sentezlemektir. Kendini onarım kapasitesinin daha da artırılması için fototermal katkılar ile reçeteler hazırlanarak, Yakın Infrared (NIR) ışık tetikleyicisi ile kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezi bu çalışmanın temel hedeflerinden biridir. Kendini onarabilen nanojel sentezi için çiftli (dual) çapraz bağlanmış ağ yapısına sahip nanokompozit hidrojel tasarımı yapılacaktır.

Geridönüşüm için önemli bir alternatif olarak günümüzde büyük öneme sahip kendi kendini onarabilen malzemeler son yıllarda oldukça ilgi duyulan bir konudur [10]. Avrupa Birliği Yeşil Mutabakatı (European Green Deal) bildirisinde Döngüsel Ekonomi Eylem Planı kapsamında kendi kendini onarabilen ve tamir edebilen ürünlerin tasarımı hedeflenmektedir. Bu tez çalışmasında kendi kendini onarabilme özelliğine sahip olan ve bu amaçla geliştirilen nanokompozit hidrojel kullanılacaktır.

Malzemeler kırıldığı zaman onları çöpe atmak yerine, uçlarını birleştirdiğimizde malzemelere kendi kendini onarabilme özelliği kazandırma fikri 1980'lerden beri ortaya çıkmıştır. White ve arkadaşları tarafından 2001 yılında Nature dergisinde yayınlanan self-healing polimerler konulu makale dünya çapında büyük ilgi görmüştür [11].

Kendi kendini onarabilen malzemeler farklı onarım mekanizmalarına sahip olmanın yanı sıra onarım kapasitesi, şekil hafıza etkisi ve kendini tekrar tekrar onarabilme kabiliyeti açısından değişiklik göstermektedir [12-17]. Çeşitli metodlarla kendini onarabilen nanokompozit hidrojelin karakterizasyonu yapılarak kendini onarabilme kapasitesi ve NIR ışık tetikleyicisi ile içsel (intrinsik) kendini onarım mekanizmasının aydınlatılması yönündeki çalışmalarla birlikte literatüre katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

Işık ve ısı tetikleyicisi olarak kullanılan Yakın Kızılötesi (NIR) ışık ile malzemenin kristalin bölgelerinde farklı çapraz bağlar arası bağ değişimi gözlenmektedir. Çapraz bağlı ağ yapısı dinamik bağ değişimi ile yeniden düzenlenebilmektedir ve tersinir deformasyon sağlamaktadır [18].

Çevre ve iklim bilinci, yaşadığımız dünyanın dengesi ve insan varoluşu için önem taşımaktadır. Akıllı malzemelere kendi kendini onarabilme (self-healing) özelliği kazandırılması sonucunda sürdürülebilir çevre, döngüsel ekonomi, sıfır atık ve karbon ayak izi azaltma çalışmalarına oldukça büyük katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel kullanılarak tasarlanacak biyo-esinlenmiş malzemelerin çevre dostu ve katma değeri yüksek ürün eldesi olarak hem biyomedikal sektörde hem de akıllı mühendislik uygulamalarında öne çıkacağı öngörülmektedir.

Kendini onarabilen malzemelerin geri dönüşüme sağlayacağı büyük katkı hem Avrupa Birliği çevre müktesebatında hem de ulusal mevzuatta yer alan Çevre ve İklim Eylemi, Atık Yönetimi ve Sıfır Atık politikaları ile doğrudan ilişkilidir. Entegre Atık Yönetimi Hiyerarşisine göre tüm atık yönetimi adımları bir bütün olarak değerlendirilmeli hem çevresel hem ekonomik açıdan sürdürülebilirlik sağlanmalıdır. Bu sebeple atığın kaynağında önlenmesi ve atığın kaynağında azaltılması ilk adımı teşkil etmektedir.

Bu çalışmanın bir diğer amacı da doğayı taklit ettiğimiz biyobenzetim (biomimetic) süreci içerisinde kendi kendini onarabilen mekanizmaların insan eli ile sentezlenen polimerik nanomalzemelere nasıl aktarılabilceği sorusunu araştırmaktır. Akıllı polimer

uygulamalarında malzemenin hasar gördükten sonra kendi kendini onarabilme kapasitesinin ölçümü ve kendini onarım (self-healing) verimi hesapları çalışmanın test basamaklarını oluşturmaktadır.

Self-healing mekanizmaları onarım şekline göre içsel (intrinsik) ve dışsal (ekstrinsik) onarım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İçsel (intrinsik) onarım mekanizması malzemenin kristalin bölgelerinde çapraz bağların oluşturulup ısı ile koparılmasına ve soğuyunca tekrar bağ oluşmasına olanak sağladığı için sıklıkla uygulanan en popüler kendini onarım (self-healing) yöntemidir [19].

İçsel onarım mekanizması ile kendini onarabilen malzemeler için çok geniş potansiyel uygulama alanları mevcuttur. Metaller, seramikler, yapı malzemeleri, boya ve kaplamalar, uzay araçları, astronot kıyafetleri, uçak gövdeleri, helikopter yakıt tankı, savunma sanayi, biyomedikal malzemeler, ilaç taşıyım sistemleri, ilaç salınım sistemleri, tümörlü hücrelerin yakalanması, doku mühendisliği gibi alanlarda kendi kendini onarabilen (self-healing) malzemeler kullanılmaktadır [20-25].

Bu çalışmanın ikinci bölümünde genel bilgiler verilmiştir ve kendini onarabilen malzemelerin özelliklerinden bahsedilmiştir. Malzemelere hangi yollar ile kendi kendini onarabilme özelliği kazandırılır sorusuna cevap aranmaktadır. Yöntem olarak otonom olmayan (non-otonom) sistemlerde ısı ve ışık gibi dışarıdan müdahaleye veya uyarıcı etkiye ihtiyaç duyulduğundan fototermal aktiviteye sahip Yakın Kızılötesi (Near Infrared) ışık kullanımı tercih edilmektedir.

Foto duyarlı polimerik malzeme sentezlemek için fototermal ajan içeren aynı zamanda ikili (dual) çapraz bağlayıcı etkiye sahip nanokompozit hidrojelere ihtiyaç duyulmaktadır [24]. Kopolimer-kil nanokompozit hidrojelere self-healing özelliği kazandırmak için NIR ışık tetikleyicisi ile çalışacak kendi kendini onarım mekanizması araştırılmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde deneysel çalışmalar ve sentez yöntemleri anlatılmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler değerlendirilmektedir. Laboratuvar ortamında kopolimer-kil nanokompozit hidrojellerin sentezi yapılmıştır. Polimerlerin karakterizasyonu, analizi ve yapı-özellik ilişkisi testler ve cihazlar aracılığı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın dördüncü bölümünde bulgular ve tartışma verilmektedir. Deneysel sonuçlar analiz edilmektedir ve grafikler değerlendirilmektedir. Elde edilen veriler ışığında literatür çalışmaları test edilmiştir. Tezin son bölümünde toplu sonuçlar sunulmuştur. Elde edilen deneyimler sonucunda bundan sonraki literatür çalışmaları için naçizane öneriler verilmektedir. Kendi kendini onarabilen (self-healing) polimer uygulamalarının gerek biyomedikal alanda gerekse akıllı mühendislikte sürdürülebilirlik ilkelerine hizmet edeceği düşünülmektedir.

Nanokompozit hidrojel sistemlerin yapısında bulunan çiftli (dual) fiziksel çapraz bağlanma ve kimyasal çapraz bağlanma ağ yapısı sayesinde dinamik bağ değişimi ile kendini onarım yeniden düzenlenebilmektedir. Bu polimerlere kendi kendini onarabilme özelliği kazandırılması ve kendini onarım mekanizmasını tetikleyici Yakın Kızılötesi (NIR) ışık kullanımı incelenmektedir [26-30].

NIR ışık duyarlı nanokompozit hidrojin tekrar tekrar kendini onarabilmesi için gerekli mekanizmaları geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sentezi akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinden, Laponit RD kili ve gelatin varlığında in-situ çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmektedir [24].

Nanokompozit hidrojel sistemi Yakın Kızıl Ötesi (NIR) ışığa duyarlı hale getirip kendi kendini onarım sağlamak amacıyla Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesi fototermal ajan olarak kullanılmaktadır. Nanojel sistemde mevcut olan fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar tersinir (reversible) deformasyon sağlamaktadır [31-35].

Kendini onarım kapasitesinin daha da artırılması amacıyla fototermal katkılar ile sentez reçeteleri hazırlanarak Yakın Kızılötesi (NIR) ışık tetikleyicisi ile kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezlenmektedir. Karakterizasyon, yapı-özellikler spektroskopik yöntemler olan Attenuated Total Reflectance-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR), Proton Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR) spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak yapılmaktadır. Termal analiz yöntemi Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC) analizleri ile kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklıkları araştırılmaktadır.

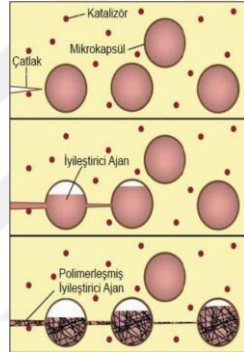
Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile kopolimerin ve NIR ışık duyarlı dolgu malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı ve ısı geçişleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize malzemenin dinamik mekanik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Parçacık boyutu ve Zeta potansiyeli ölçümleri için Zeta-Potansiyeli ve mobilite ölçüm cihazı (ZETA) deney metodu kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel SEM ile karakterize edildiğinde HNT@Polidopamin malzemenin kenarları belirsiz ve pürüzlü yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. NIR ile muamele edilen nanokompozit malzeme içerisindeki polidopaminin fototermal özelliğe sahip olmasından dolayı ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek kendi kendini onarabilen yapı gözlemlenmiştir. Nanokompozit hidrojellerin çapraz bağlanma oranını bulmak için şişme deneyleri yapılmıştır.

Tekrar tekrar kendini onarabilen polimerlerin çevreye katkısı ve geridönüşüm için alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Kendi kendini onarım mekanizması kinetik açıdan incelendiğinde farklı derişimlerde ne kadar sürede iyileşme gerçekleştiği ölçülmüştür. Kendi kendini onarım mekanizmasının bir kereden fazla tekrar ettiğine ve aynı yerden onarımın bir kereden fazla gerçekleştiğine dair çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Tanımı ve Tarihçesi

Kendi kendini onarabilme (self-healing) kavramı 1980’lerde polimerik yapıların çalışma ömrünü uzatmak ve malzeme güvenliğini artırmak için görünmez mikro çatlakları iyileştirme yaklaşımı olarak ortaya çıkmıştır. 2001 yılında White ve arkadaşlarının çalışmaları ile malzemelere kendi kendini onarabilme (self-healing) özelliği kazandırmak dünya çapında ilgi görmeye başlamıştır. Scott White ilk defa polimerik nanokompozitlerin Şekil 2.1’de verildiği üzere mikrokapsüller aracılığıyla otonom kendi kendini onarım (autonomic self-healing) mekanizmasını bildirmiştir [11].



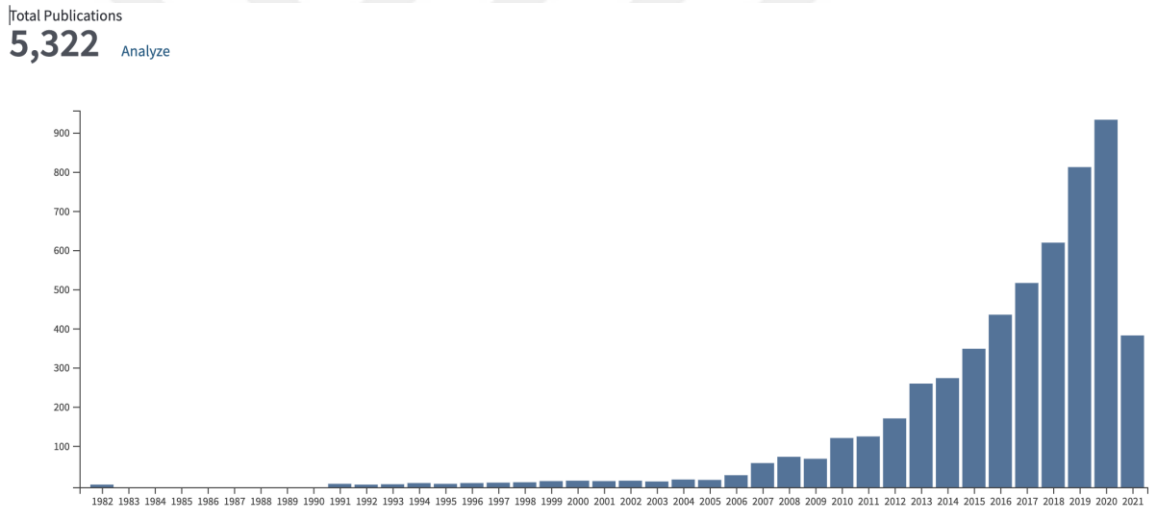
Şekil 2.1. Polimerik kompozitin otonom kendini onarım mekanizması [11]

Kendi kendini onarabilme (self-healing) konusu itibariyle güncel ve yenilikçi yönü oldukça büyük değere sahiptir. Kendini onarabilen malzemelerin temel elde edilme amacı, çeşitli çevre koşulları ve yaşlanma gibi nedenlerle hasarın kaçınılmaz olduğu durumlarda kendi kendine veya indüklenmiş onarım mekanizmaları ile malzemelerin kullanım ve hizmet ömrünün uzatılmasıdır.

Farklı alanlarda kullanılan malzemelerin daha uzun süre kullanılabilmeleri için daha dayanıklı, dolayısı ile daha uzun ömürlü yeni malzemelerin geliştirilmesi anlayışı artık klasik ve eskidir. Bu klasik anlayışa alternatif olarak kendini onarabilen ve böylece orijinal özelliklerini daha uzun süre koruyabilen malzemelerin geliştirilmesi gerek bilimsel çalışmalarda gerekse uygulamalarda son yıllarda oldukça ilgi görmektedir [26-31].

Kendi kendini onarabilen polimerler hakkında yapılan çalışmaların sayısına bakıldığında Şekil 2.2’de grafikte son yıllarda görülen dramatik artış bu konuya verilen global değeri kanıtlamaktadır. Kendi kendini onarabilme (self-healing) özelliğine sahip polimer yapıda birçok farklı malzeme geliştirilmektedir [32]. Özellikle nanokompozit hidrojeliler sahip olduğu çeşitli avantajlardan dolayı hem endüstride ve biyomedikal uygulamalarda hem de literatür çalışmalarında oldukça fazla yer almaktadır [20].

Biyo-esinlenmiş nanokompozit malzemeler ve self-healing polimerler Tübitak Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji (Vizyon 2023) Belgesinde de belirtildiği gibi ülkemizin öncelik verdiği alanlardan biridir. Kendi kendini onarabilen çok fonksiyonlu polimerler günümüzde yumuşak robotikler (soft robotics), yumuşak aktüatörler (soft actuators) yapımında ve kontrollü ilaç taşıyım sistemlerinde kullanılmaktadır [24].



Şekil 2.2. Kendi kendini onarabilen polimerler hakkındaki makale sayıları “Web of Science, Haziran 2021” (www.webofscience.com)

Mikroplastik kirlenmelerin, polimer atıkların arttığı bu zamanda günümüz teknolojisi artık limit değerlerine ulaşmıştır. Malzemenin kullanım ömrünü uzatmak ancak belli bir noktaya kadar geçerli olmaktadır. Malzemelerde zamanla hasar ve bozulma karşısında oluşan mikroçatlaklar yüzünden malzemenin dayanımı azalmaktadır. Mikroçatlaklar tamir edilmezse malzemenin kullanım ömrü kısalmaktadır. Oluşan atıkların azaltılması için ürünlerin kendi kendini toparlayabilmesine ve kendini onarabilen (self-healing) polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır [5].

Kendi kendini onarabilen polimerler otonom ve otonom olmayan malzemeler olarak iki guruba ayrılmaktadır. Otonom (irade dışı olan) kendini onarabilen malzemelerde denetim altında tutulan kimyasal potansiyel otomatik olarak serbest bırakılır ve hasar/kopmaya yanıt olarak onarımı kolaylaştırmaktadır. Otonom olmayan malzemelerde ise ısı, ışık, mekanik veya kimyasallar gibi bir dış müdahaleye ihtiyaç vardır [5].

Otonom kendi kendini onarabilen malzemeler, içerisinde polimerleşebilen onarıcı (healing) ajan taşıyan mikrokapsüller barındırmaktadır. Otonom olmayan mekanizmalarda ise kendini onarım etkisi çoğunlukla ısı ya da ışık gibi kimyasal bağların geri kazanımını veya polimer zincir konformasyonunu tetikleyecek dış uyarıların uygulamasını gerektirmektedir [4].

Self-healing mekanizmaları içsel ve dışsal olmak üzere iki farklı yöntem ile adlandırılır. Dışsal (extrinsic) onarım mekanizması için otonom malzemenin tasarımı geliştirilmekte olan healing ajanı ve matrisin içine gömülü bir katalizör sistemine dayanır. Dışsal (ekstrinsik) onarım mekanizması olan mikrokapsülleme yönteminde kullanılan onarıcı (healing) ajanlar malzemede kırık oluştuğunda çatlayan kapsülden dışarıya çıkarak etki etmektedir. Katalizörler başlatıcı görevi gördükten sonra onarıcı ajan monomerleri ile polimerize olur ve dolgu oluşturur [36-45].

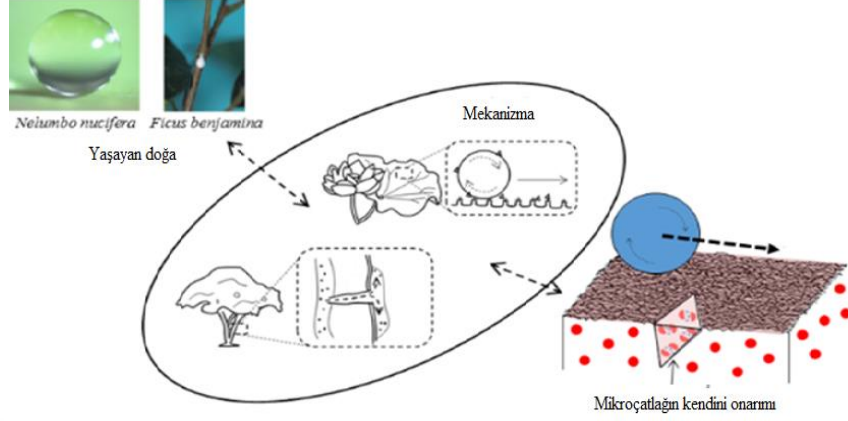
2.1.1. Biyo-esinlenmiş Malzemelerde Kendi Kendini Onarım

Kendi kendini onarabilen polimerler doğal bir özellik olan yara iyileşmesi, kemikte onarım mekanizması gibi biyolojik esinlenmiş (bio-inspired) ve biyo-benzetim (biomimetics) süreçlerini barındırmaktadır. Kendi kendini onarım ve kendini iyileştirme modeli doğadan taklit ederek malzemeye uyarlanan biyobenzetim (biomimetic) sürecidir [46-55].

Günümüzde kendi kendini onarabilen polimerler akıllı mühendislik uygulamaları, havacılık, uzay, savunma sanayi ve biyomedikal malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [56-65]. Bu malzemelerin birçoğu kendini onarabilme kapasitesi ve tekrar tekrar kendi kendini onarım kabiliyeti konusunda yetersiz kalmaktadır.

Doğada kendini temizleme (self-cleaning) özelliğine sahip olan lotus çiçeği hidrofobik yüzeylerde biomimetik sürece örnek oluşturmaktadır. Kendi kendini onarım (self-healing) için güzel bir örnek ise Şekil 2.3'te verilen ağlayan incir (ficus benjamina)

bitkisidir. İncir bitkisinde süt salgısı kırılan dalları onarmak için salgılanır. Bitkinin vasküler ağ yapısı sayesinde hasar oluşunca lateks salgılanmakta ve kendi kendini onarım sağlanmaktadır [64].



Şekil 2.3. Biomimetik süreçler [64]

Tıpkı kanayan yaraların kabuk bağlayıp iyileşmesi veya kırılan kemik dokusunun zamanla kaynaması gibi self-healing polimerler biyolojik esinlenmiş (bio-inspired) malzemelerdir.

2.1.2. Kendini Onarabilen Akıllı Polimerler

Havacılık, tekstil, ilaç dağıtımı, hidrojeller, korozyon önleyici kaplamalar, optik veri depolama, askeri ve otomotiv sektörlerinde aynı vücut dokusunda olduğu gibi kendi kendini onaran polimerik malzemeler kullanılmaktadır [66-76].

Kendini onarabilen akıllı polimerler diğer malzemelerle karşılaştırıldığında onları çeşitli uygulamalarda yeni alternatif olarak sunmaktadır. Gelecekte bu malzemeleri türbin enjektörleri, otomobiller, uzay araçları, nükleer reaktörler ve özel kesme cihazları şeklinde değerlendirmek gerekmektedir [17].

Metaller ve diğer sert malzemelerin yerini gelecekte “akıllı malzemelerin” ve “akıllı polimerlerin” alacağı düşünülmektedir. Malzeme bilimlerinde kullanılan malzemelerin kullanım süresi boyunca özelliklerini koruması istenmektedir. Ancak bu klasik anlayış yavaş yavaş değişmektedir [60].

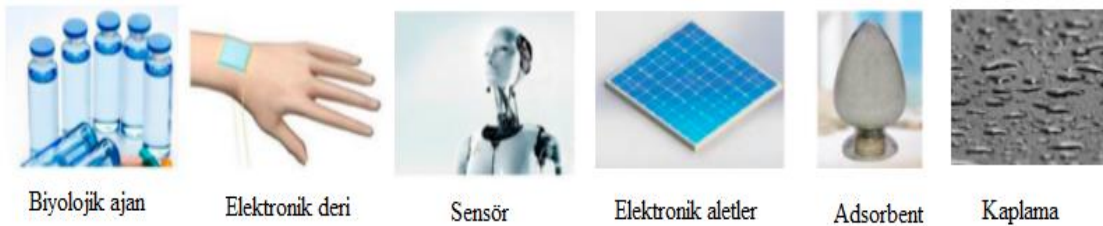
Artık malzemelerin kullanım sırasında bir takım faydalı değişimlere uğramaları beklenmektedir. Örneğin deprem bölgelerindeki binalarda yer sarsıntılarına direnen

değil, ağaçların rüzgarlı havalarda kırılmamak için sallanarak ayakta kalmaları gibi yer sarsıntılarına cevap veren binaların yapımı arzulanmaktadır. Klasik anlayışa karşı gelen bu değişim diğer tüm mühendislik dallarında da gözlenmektedir [77-87].

Akıllı (smart) malzemeler, çevreden gelen uyarılara karşı özelliklerini veya şeklini değiştirerek cevap verebilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Akıllı malzemelerin tepki boyutları çok fazladır ve tepkileri çevreden gelen uyarının boyutlarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin akıllı polimerler ısıtıldıklarında yüzlerce misli hacim değiştirebilmektedir [60].

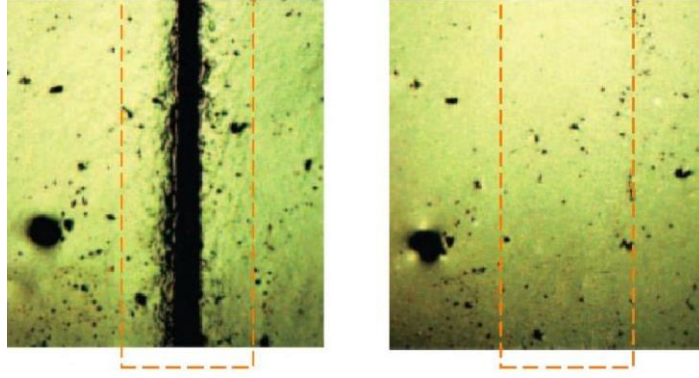
Arabalarda ve uçaklarda gürültüyü azaltma sistemlerinde akıllı polimerler kullanılmaktadır. Bu malzemeler ses dalgaları nedeniyle ortaya çıkan hava basıncındaki değişimlere duyarlıdır. Gelen uyarıyı bir elektrik sinyaline çevirir ve bu sinyal bir mikrofon yardımı ile gürültüyü yok edecek ses dalgaları yaymaktadır. Bu tip sistemler mekanik enerjiyi ve elektrik enerjisini birbirine çevirebilen piezoelektrik polimer malzemelerden oluşmaktadır [61].

Kendi kendini onarabilen (self-healing) akıllı polimer tasarımında kırılan bir malzemenin kendini onarması ve başlangıç koşulundaki mekanik özelliklerine geri dönmesi beklenmektedir. Örneğin malzemede bir hasar oluştuğunda tıpkı vücudumuzdaki gibi hasarı hissedecek, daha kötüleşmeden hasarı durduracak ve hızlı bir şekilde kendi kendini onarabilecek bir sistem tasarlanmalıdır [62].



Şekil 2.4. Kendini onarabilen akıllı polimerler [63]

Kendi kendini onarabilen akıllı polimerlere Şekil 2.4'te gösterildiği gibi biyolojik alan, biyomedikal uygulamalar, kaplamalar, sensör, elektrikli alet, adsorbent, elektronik deri, havacılık, uzay, savunma sanayi, astronot kıyafetleri gibi çeşitli uygulamalar örnek verilmektedir [63].



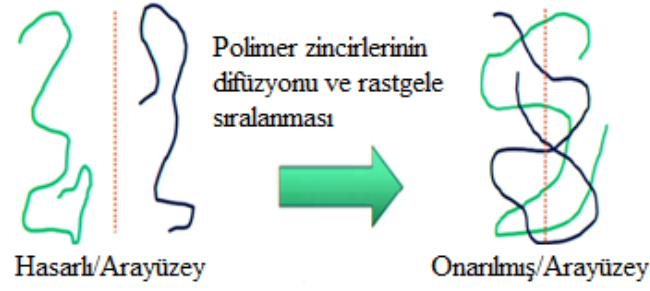
Şekil 2.5. Kendini onarabilen elektronik deri uygulaması [62]

Şekil 2.5'te self-healing özelliği olan bir elektronik deri uygulaması gösterilmektedir. Esnek ve elektriği iletken yapıda nanokompozit ile tasarlanmış kendi kendini onarabilen akıllı malzeme nikel nanoyapılı mikropartiküller içeren çok moleküllü organik polimerdir [62].

2.1.3. Kendini Onarabilen Hidrojel Sistemler

Yumuşak-ıslak malzeme teknolojisi ile üretilen hidrojeller akıllı polimer uygulamaları için önemli yere sahiptir. Bir metal yayın şekli ancak onu çekerek değiştirilmektedir. Bir polimer zincirin şekli sadece onu çekerek değil, çevreden gelen çeşitli uyarılarla da değiştirilebilmektedir. Sıcaklık, pH, solvent kalitesi, nem, elektriksel veya manyetik alan, toksinlerin varlığı gibi etkilerle zincir boyutları değişebilmektedir [60].

Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerlere jel denir. Bir jel içindeki zincirlerin boyutlarındaki değişimler makroskopik jel örneğinin boyutlarındaki değişimden gözlemlenmektedir. Örneğin jeli deforme ettiğimizdeki jel örneğinin boyutlarındaki deformasyon oranı tek tek zincirlerin deformasyon oranına karşılık gelmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Polimer zincirlerinin kendi kendini onarımı [50]

Sıcaklık, pH, nem, çözelti konsantrasyonu, manyetik veya elektrik alan, ışık, UV radyasyonu gibi çevresel uyarılara karşı şişerek veya büzülerek jeller cevap verebilmektedir. Doğada pek çok jel vardır. En iyi bilineni gıda maddesi olarak kullanılan jölenin katı kısmı hayvansal protein olan jelatinden oluşmakta olup geri kalan kısmı ise sudur.

Fiziksel jellerden farklı olarak kimyasal jellerde polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirlerine bağlanır, ya da zincir oluşumu ve çapraz bağlanma aynı zamanda yapılır. Kimyasal jellerin sentezleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Jel sentezinde kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır.

Kendini onarabilen hidrojellerin kullanım alanları için kontakt lensler, yapay organlar, kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi örnekler verilmektedir. Hacimlerinin bin misline kadar su emebilen jeller yani süperabsorbanlar ziraatta su tutucu olarak ya da gündelik hayatta çocuk bezi, hijyenik ped olarak kullanılmaktadır [88-97].

Jel ve hidrojellerde self-healing mekanizmasının gelişimi yapısal dinamik kimya kavramına dayanır. Kovalent-olmayan kimya yanı sıra dinamik kovalent kimya da barındırır. Nanokompozit hidrojellerde hasarlı bölgedeki çapraz bağların otonomik yeniden yapılandırılması olarak self-healing mekanizması çalışır [4].

Reversible bağlara dayalı enjekte edilebilir, kohezif bir nanokompozit hidrojelin temelinde kalsiyum fosfat nanopartiküller ve bifosfonat ile fonksiyonelleştirilmiş hyaluronic asit vardır. Kovalent ve kovalent olmayan çapraz bağlanmış hidrojellerin

biyolojik olarak tersinir (reversible) bağlara dayanan rejeneratif kemik dokusu benzeri davranış göstermesi self healing malzeme için mümkün olabilmektedir [11].

Kontrollü salınım sistemlerinde kullanılan kendi kendini onarabilen hidrojeller mide pH değeri 1-2 civarında aniden şişerek içerisindeki hapsettiği ilacı midede boşaltmaktadır. Bazı hidrojeller pH=7 üzerinde bağırsaklarda faaliyet gösterir ve bünyesinde hapsettiği ilacı kontrollü şekilde dışarıya salınım yapmaktadır [60].

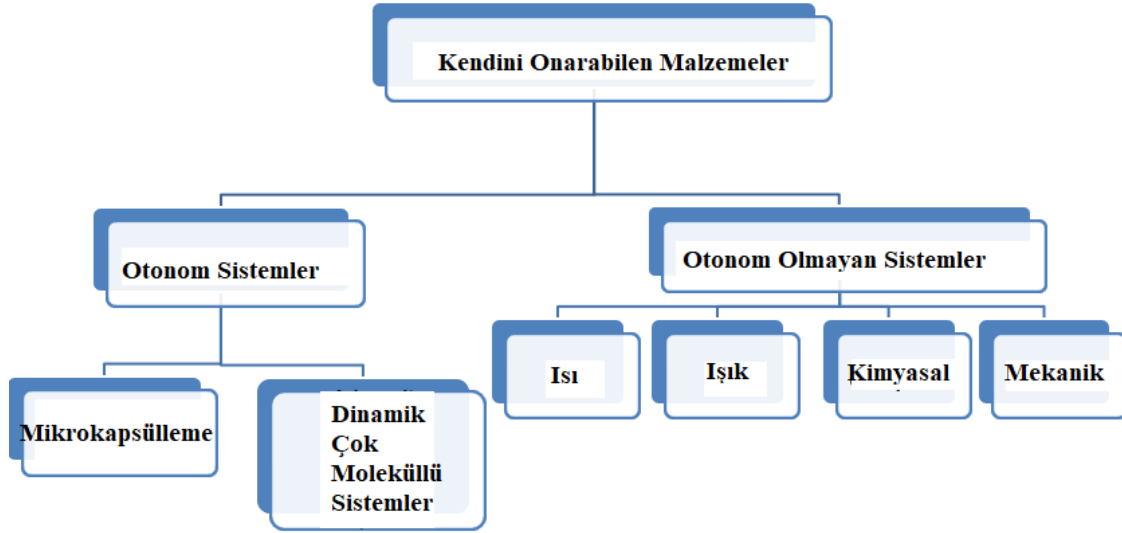
Sıcaklık duyarlı kendi kendini onarabilen hidrojeller vücut sıcaklığı 37°C nin üzerine çıktığında büzülerek ilacını dışarıya salar. Vücuttaki glikoz seviyesi kritik bir değerin üzerine çıktığında cevap olarak insulin salan sentetik pankreas kendini onarabilen hidrojel sistemlere örnek teşkil etmektedir [60].

2.2. Kendini Onarabilen (Self-healing) Sistemlerin Mekanizması ve Kimyası

Kendini onarabilen sistemler birbirinden bağımsız iki farklı çeşit sınıflandırma ile açıklanmaktadır. Otonom ve otonom olmayan kendini onarabilen malzemeler ile intrinsik ve ekstrinsik kendini onarım mekanizması bu iki ayrı tür sınıflandırmayı içermektedir.

2.2.1. Otonom (Autonomic) Kendini Onarabilen Malzemeler

Kendi kendini onarabilen polimerler otonom ve otonom olmayan malzemeler olarak iki gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.7). Otonom (irade dışı olan) self-healing malzemeler içerisinde polimerleşebilen onarıcı (healing) ajan taşıyan mikrokapsüller barındırmaktadır [34]. Denetim altında tutulan kimyasal potansiyel otomatik olarak serbest bırakılınca sonrasında hasar/kopmaya yanıt olarak onarımı kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.7. Kendini onarabilen malzemelerin sınıflandırılması [4]

Otonomik self-healing mekanizması mikrokapsül temeline dayanır. Polimerik malzeme içerisinde healing ajanları içeren küçük mikro kapsüller ile kapsüllenmiştir. Mikrokapsül temelli self-healing metodunda kapsül duvarı hasar gördüğü zaman içerisindeki healing ajan açığa çıkar ve polimere serbest bırakılır. Kapsül temelli proses sayesinde sadece bir kez polimerik malzemenin onarımı gerçekleştirilmektedir [5].

Kendini onarabilen polimer sistemleri arasında bir healing ajanının kapsüllenmesi metoduna dayalı olanlar ve Halka Açma Metatez Polimerizasyonları (ROMP) en çok çalışılanlardır. ROMP başlatıcılarının yüksek reaktivite ve sınırlı termal stabilitesi üretim süreçleri boyunca healing mekanizmasını devre dışı bırakmaktadır [9].

Yüksek performanslı yapısal malzemelerin endüstriyel gereksinimlerini karşılamak için hidrojen bağları yaklaşımı ile tasarlanan sistemler ideal çözümler sunmaktadır. Açılıp kapanan hidrojen bağları sayesinde aynı bölgenin defalarca kez onarımına ve iyileşmesine olanak sağlamaktadır.

2.2.2. Otonom Olmayan (Non-autonomic) Kendini Onarabilen Malzemeler

Otonom olmayan malzemelerde ısı, ışık, mekanik veya kimyasallar gibi bir dış müdahaleye ihtiyaç vardır. Onarım etkisi çoğunlukla ısı ya da ışık gibi kimyasal bağların geri kazanımını veya polimer zincir konfigürasyonunu tetikleyecek dış uyarıların uygulamasını gerektirmektedir [4].

Işık duyarlı ya da ısı duyarlı kendini onarabilen polimerler onarımı tetikleyici dışarıdan gelen müdahale ile otonom olmayan (non-autonomic) mekanizmayı çalıştırmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında Yakın Kızılötesi (NIR) ışık duyarlı kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezi amaçlanmaktadır. Işık enerjisini ısı enerjisine çevirecek fototermal ajan kullanımı sonucunda otonom olmayan kendi kendini onarım tetiklenmektedir.

2.2.3. Dışsal (Ekstrinsik) Kendini Onarım Mekanizması

Kendini onarım (self-healing) mekanizmaları içsel ve dışsal olmak üzere iki farklı yöntem ile adlandırılır [5]. Dışsal (extrinsic) onarım mekanizması için otonom malzemenin tasarımı geliştirilmekte olan onarıcı (healing) ajan ve matrisin içine gömülü bir katalizör sistemine dayanır [6].

Dışsal (ekstrinsik) onarım mekanizması olan mikrokapsülleme yönteminde kullanılan onarıcı (healing) ajanlar malzemede kırık oluştuğunda çatlayan kapsülden dışarıya çıkarak etki etmektedir [10]. Katalizörler başlatıcı görevi gördükten sonra onarıcı ajan monomerleri ile polimerize olur ve dolgu oluşturur [33,34].

Harici iyileştirme ajanları olan çapraz bağlayıcılar, organik monomerler ve kapsülleyici malzeme olarak kullanılan sıvı reaksiyon karışımları sayesinde hasarlı kısım onarılır. Bu malzemelere dışsal (ekstrinsik) kendini onarabilen polimerler denir [5].

Dışsal kendi kendine onarım mekanizması için hasar matristeki gömülü kaplarda tutulan iyileştirici ajan tarafından onarılır, kapsül ve vasküler bazlı iyileştirme sistemleri içerir. Bir çatlak durumunda, bu rezervuarlar yırtılır ve reaktif ajanlar, kapiler etki yardımıyla kılcal çatlakların içine dolar. Katalizörlü sistemlerde polimerin içine gömülü olan katalizörler çatlağı dolduran sıvı ile polimerizasyon reaksiyonu vererek çatlağın onarılmasını sağlar [38].

2.2.4. İçsel (İntrinsik) Kendini Onarım Mekanizması

İçsel kendi kendini onarım malzeme matrisinin kimyasına dayanmaktadır. İçsel (intrinsic) onarım mekanizması genelde kovalent olmayan bağlara dayanır veya dinamik kovalent kimya işin içine girer [51]. Self-healing polimerlerin kimyası hidrojen bağına, $\pi - \pi$ etkileşimlerine, iyonomerlere ve koordinasyon bağlarına göre şekillenmektedir [18].

Kendini onarım iç kuvvetler ya da moleküller arası kuvvetler, güçlü kimyasal kovalent bağlar, kimyasal/fiziksel çapraz bağ ağ yapısı, çok moleküllü etkileşimler aracılığı ile gerçekleşmektedir [112]. Tersinir ve self-healing malzemeler için Diels-Alder kimyası uygundur. İntrinsik termal tersinirlik sağlar. Tepkimeye giren dien ve alken grupları arasında seçim özgürlüğü vardır [31].

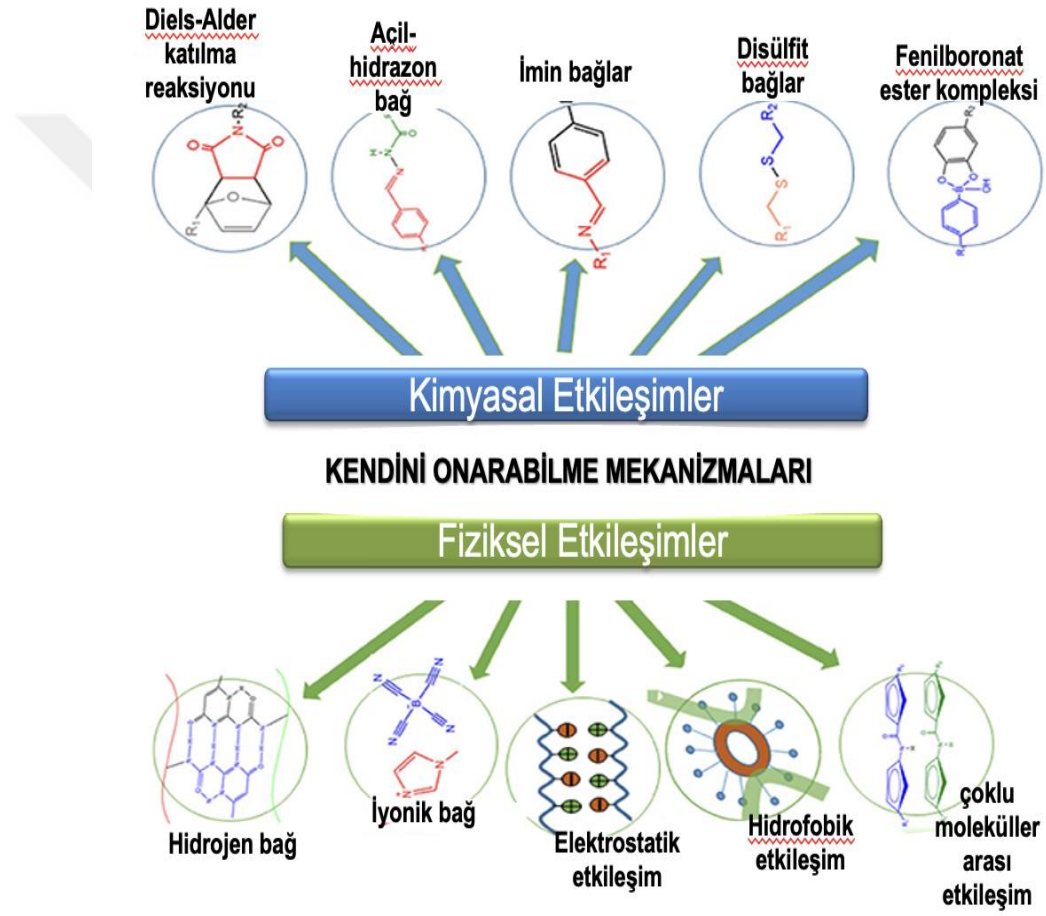
İçsel (intrinsik) onarımın dışsal (ekstrinsik) onarıma göre birtakım üstünlükleri mevcuttur. Mikrokapsülleme yönteminde malzemeyi üretirken içerisine kapsüllerin karıştırılması gerekir, bu da malzemenin üretimini ve sentez yöntemini tamamen değiştirmektedir. Bu yüzden dışsal onarımın, içsel kendi kendini onarım mekanizmasına kıyasla maliyeti yüksektir [31].

Mikrokapsülleme metodunun en büyük dezavantajı ise tek seferlik onarımın gerçekleşmesidir. Eğer birden fazla kez kırık olursa kapsüller boşaldığı için onarım gerçekleşmez. İçsel (intrinsik) kendi kendini onarım mekanizması sayesinde malzemede tekrar tekrar onarım sağlanmaktadır [63]. Bu özelliği ile intrinsik onarım avantajlıdır ve daha popüler bir metottur. Mekanik dayanımı yüksek ve içsel onarım mekanizması ile kendini onarabilen malzemeler için çok geniş potansiyel uygulama alanları mevcuttur [22].

2.2.5. Fiziksel Etkileşimler

Kendi kendini onarım mekanizmasını çalıştıran bir takım fiziksel ve kimyasal etkileşimler bulunmaktadır. Bu etkileşimler tek başına da çalışabilir, fakat genelde birden fazla çeşit bağlar ya da etkileşimler sayesinde onarım birlikte gerçekleşmektedir (Şekil 2.8). Örneğin, tersinir intrinsik kendi onarabilen malzemeler için Diels Alder katılma reaksiyonları kullanılır; ama tek başına değil de yanında yine fiziksel etkileşimler ile birlikte çalışmaktadır [38-47].

Yapısal (intrinsik) malzemeler için self healing prosesi iç kuvvetler ya da moleküller arası kuvvetler, güçlü kimyasal kovalent bağlar, kimyasal/fiziksel çapraz bağ ağı yapısı, çok moleküllü etkileşimler, koordinasyon ve hidrojen bağları aracılığı ile gerçekleşmektedir [5]. Reversible (tersinir) çok moleküllü etkileşimlere dayalı polimer sistemlerinde örneğin hidrojen bağlar, yan dallardaki zayıf van der Waals etkileşimleri veya metal-ligant koordinasyon kompleksi oda sıcaklığında self-healing davranış sergiler.



Şekil 2.8. Kendi kendini onarım mekanizması [89]

Bazı koşullarda polimerlerde faz ayrımı prosesi ile self-healing mekanizması uyarılır. Polimerik malzemelerin sahip olduğu dinamik uzun zincir ve kompleks kimyasal yapı sayesinde kimyasal, fiziksel ve termal koşullar aracılığı ile self-healing mekanizması çalışmaktadır. Fotonla ışınlama sayesinde self-healing yapılabilir. UV ışını altında ya da ısı işlem sonucu polimerik malzemelerde self-healing gözlenmektedir [5].

2.2.6. Kimyasal Etkileşimler

Kimyasal bağların kopması ve onarımına dayalı reversible metoda göre self-healing mekanizması defalarca tekrar edebilir. Diels-Alder katılma reaksiyonu, açıl-hidrazon bağlar, imin bağlar, disülfid bağları, fenilboronat ester kompleksi kendi kendini onarım mekanizmalarında kimyasal etkileşimler için örnek teşkil etmektedir [89].

Kendi kendini onarabilen polimerlerde tersinir Diels-Alder katılma reaksiyonu bir dien ve bir dienofil içeren siklo katılma kimyası barındırmaktadır. Bir dien olarak furan grubunu, bir dienofil olarak maleimid grubunu kullanan çok fonksiyonlu furan ve maleimid bileşikler çıkarılabilir ve yenilenebilir özellikte termal olarak tersine çevrilebilen (reversible) çapraz bağlı ağlar oluşturmaktadır [47].

2.3. Yakın Kızıl Ötesi (NIR) Işık Sistemleri ile Uyarma ve Kendi Kendini Onarım

Yakın Kızılötesi (NIR) ışık temiz ve uygun maliyetli olduğu için kendi kendini onarabilen malzemelerin tetikleyicisi olarak son zamanlarda kullanımı giderek artış göstermektedir. Yakın Kızılötesi ışık tetikleyici kendi kendini onarabilen malzemeler elde edebilmek için ışık enerjisini ısı enerjisine çevirecek fototermal duyarlı transistörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

2.3.1. Yakın Kızıl Ötesi (NIR) Işık

Yakın Kızılötesi ya da Near Infrared (NIR) ışık malzemeleri üç boyutlu ve geçici olarak ısıtılabilen güç kaynağı modudur. NIR lazer kullanımında ışığın sebep olduğu sıcaklık artışı ışık yoğunluğunu değiştirerek ayarlanabilmektedir. Uzun dalga boylu Yakın Kızılötesi (NIR) ışık uzaktan uyarıcı kontrolü sayesinde özellikle biyomalzemelere verimli bir şekilde nüfuz edebilmektedir [47].

2.3.2. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Çalışma Prensibi

Yakın Kızılötesi (NIR) ışığa yanıt veren malzemeleri hazırlamak için bilinen en yaygın strateji polimer matrisine NIR lazere yanıt veren dolgu maddesinin eklenmesidir. Karbon Nanotüp, grafen oksit, organik boyalar ve konjuge polimerler gibi fototermal

dönüşüm reaktifleri NIR ışığı emerek ve onu termal enerjiye dönüştürmektedir. Bu sayede kendi kendini onarım gerçekleşir ve şekil hafıza etkisi (SME) tetiklenmektedir [47].

Kendini onarabilen malzemelerin bir dezavantajı dolgu ve polimer matris arasındaki zayıf arayüz etkileşimi kompozitlerin performansını ve stabilitesini ciddi şekilde etkilemektedir. Polimer matrisi ile iyi uyumluluğa sahip NIR ışığa hızlı yanıt veren yeni nesil dolgu maddelerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

Işık en çok tercih edilen güç kaynağı modudur. Yakın Kızılötesi (NIR) ışık sayesinde malzemeler uzamsal ve geçici olarak ısıtılmaktadır. Işık kaynaklı sıcaklık artışını kontrol edebilmek için ışık yoğunluk ayarı yapılabilmektedir. Uzun dalga boyuna sahip Yakın Kızılötesi (NIR) ışık biyomalzemelerin uzaktan uyaran kontrolü için önemli bir adaydır [47].

NIR ışık duyarlı malzemelerin hazırlık stratejisinde en yaygın metod NIR ışığa yanıt veren dolgu maddelerinin polimer matrisinin içine tanıtılmasıdır. Çeşitli fototermal dönüşüm reaktiflerine örnek olarak karbon nanotüpler, grafen oksit, organik boyalar ve konjuge polimerler NIR ışığı absorbe ederek onu ısı enerjisine çevirir ve malzemede NIR tetikleyici kendi kendini onarımı başlatmaktadır. Aynı zamanda şekil hafıza etkisi (Shape Memory Effect) de bu yöntem ile gözlenmektedir [47].

Kendi kendini onarabilen malzemeler için bir dezavantajdan bahsetmek gerekirse o da dolgu malzemesi ile polimer matris arasındaki zayıf arayüz etkileşimidir. Kompozitin performansını ve stabilitesini ciddi oranda değiştirmektedir. Bu yüzden polimer matris ile tam uyumlu ve NIR ışığa hızlı duyarlı olan dolgu malzemelerini geliştirmek yeni nesil bilimsel çalışmaların konusunu teşkil etmektedir [47].

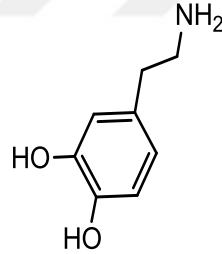
Midyeden ilham alan polidopamin 2007 yılında akıllı kaplama malzeme olarak ilan edildiğinden bu yana büyük ilgi görmektedir. Doğal melanin (eumelanin) türevi olan polidopamin kimya, biyoloji ve malzeme mühendisliği alanında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Melaninlerin, biyosistemde, ışığa duyarlılaştırma (photosensitization), metal iyon şelasyonu, geniş bir elektromanyetik radyasyon, antibiyotik, termoregülasyon, serbest radikal süpürme ve sinir sistemlerinde bir miktar tutulmayı absorbe etmek için foto-koruma gibi çeşitli işlevlere sahip olduğu bildirilmiştir [107].

Polidopamin çok iyi bir fototermal ajandır ve yüksek kapasitede NIR ışık absorpsiyonu özelliğini taşımaktadır. Bu sayede polidopamin NIR ışık Emilimi ile ışık enerjisini ısı enerjisine çeviren bir transistör olarak da görev yapmaktadır.

Kendi kendini onarabilen (self-healing) malzemeler polidopaminin yüksek fototermal dönüşüm verimliliğine sahip olmasından dolayı polimer matrise eklenerek NIR ışık duyarlı hale getirilmektedir. Polimerik malzeme NIR ışık altında muamele edilince dopamin fototermal ajanı sayesinde ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek hidrojen bağların açılmasına ve malzeme soğuduğu zaman hidrojen bağların kapanarak kendi kendine onarımın gerçekleşmesine sebep olmaktadır [47].

2.3.3 Fototermal Terapi (PTT) Ajanı olarak Polidopamin (PDA)

Doğal melaninin (eumelanin) bir türevi olan polidopamin kimya, malzeme ve biyolojik bilimlerde çeşitli alanlarda uygulanmaktadır. Şekil 2.9'da dopamin kimyasal yapısı gösterilmektedir. Ayrıca, polidopamin güçlü Yakın Kızılötesi (NIR) adsorpsiyonuna ve yüksek fototermal dönüşüm verimliliğine sahip fototermal ajan olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. Dopaminin kimyasal yapısı

Polidopamin fototermal verimliliği karbon Nanotüp ile kıyaslandığı zaman yaklaşık 100 kat daha etkin olduğu kanıtlanmıştır [47]. Dolgu maddesi olarak polidopamin parçacıkların polimer matrisinde varlığı mükemmel fototermal etki yaratacağı için bu tez çalışması kapsamında kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezinde kullanılmaktadır.

2.4. Polimerlerde Şekil Hafıza Etkisi (SME)

Şekil hafıza etkisi (shape memory effect) polimerlerde dışarıdan uyarıcı ile (ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, pH gibi) şekil, renk gibi makroskobik özelliklerini değiştirebilen ve uyarıcı etki ortadan kaldırıldığında geçici şeklinden kalıcı şekline dönebilen akıllı polimerlerdir [10].

Şekil hafızalı (shape memory) polimerlerin hafızasında genelde 2 ya da 3 şekil bulunmaktadır. Bu şekillerden bir tanesi orijinal şekli, diğeri ise deformasyon sonucunda aldığı şeklidir. Şekil hafızalı polimerlerin etkilendiği dış ortam uyarıcısı değiştikçe akıllı polimerlerin kullanım alanı da çeşitlenmektedir [12].

Şekil hafızalı polimerler için uygulama alanları ambalaj, elektronik, tekstil, biyomedikal ve uzay uygulamaları olarak sıralanmaktadır. Örneğin uçaklarda farklı koşullar altında şekil değiştirebilen kanatlar kullanılmaktadır. Sıcaklık etkisiyle şekil değiştiren malzemeler kullanılarak üretilen tekstil ürünleri, akıllı kumaşlar düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklı hava, nem geçirgenliğine sahip olabilmekte ve bu sayede ortama adaptasyon sağlayan kıyafetler üretilmektedir [40].

Şekil hafıza özelliği, akıllı malzemelerde ilk şeklini hatırlama yeteneği olarak bilinmektedir. Şekil hafıza özelliğine sahip malzemeler önce deforme edilerek daha sonra da geçici şekillereini alırlar. Ardından ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, iyon sertliği, pH değişimi veya lazer aktivasyon gibi bir dış uyararla tekrar kalıcı şekline geri dönebilmektedir. Şekil hafızalı malzemelere örnek olarak alaşım, polimer ve seramik malzemeler olabilir.

Alaşımlara kıyasla şekil hafızalı polimerler şekil hafıza etkisini daha kısa sürede göstermektedir. Ayrıca geçici şekil için yapılan deformasyona daha yüksek miktarda izin vermektedir. Tüm bunlara ek olarak şekil hafızalı polimerler, biyobozunur ve biyouyumlu olma potansiyeli mevcuttur. Hem de düşük yoğunluklu ve düşük maliyetlidir. Şekil hafızalı kompozit üretimi malzemenin dayanıklı olma özelliğini artırmaktadır.

2.5. Fototermal Duyarlı Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sistemler

Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen fototermal duyarlı kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemleri tetiklemek için Yakın Kızılötesi (NIR) ışık kullanılmaktadır. Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu yolu ile polidopamin elde edilmektedir. HNT kil malzeme yüzeyinde sentezlenmiş Polidopamin (HNT@Polidopamin) fototermal dönüşüm reaktifi görevi görmektedir [23].

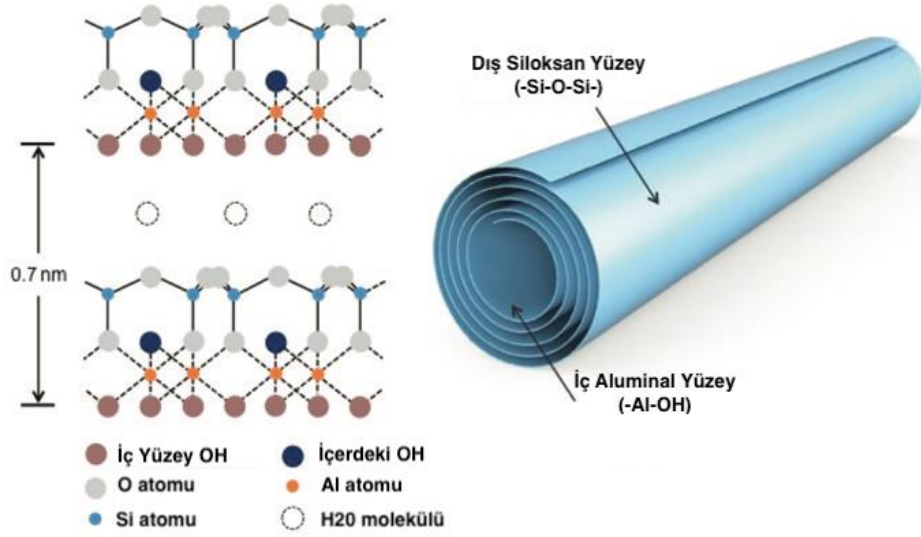
Nanoteknoloji; atom ve moleküllerin istenilen özellikler çerçevesinde yeniden düzenlenme imkânı sunar ve bu sayede yeniden yerleştirilmektedirler. Richard P. Feynman 1959 yılında kendini yenileyen nano malzeme üretilebileceğini söylemiştir ve bu sayede nanoteknoloji alt yapısı oluşmuştur.

Atom modeli yüzeyinin görüntülenmesi ilk olarak; Nobel Fizik Ödüllü IBM araştırmacıları tarafından üretilen, Taramalı Tünelleme Mikroskobu icadı ile gerçekleşmiştir. Fulleren (C60 molekülü) keşfi 1985 yılında ve Atomik Kuvvet Mikroskobu ise 1986 yılında icat edilmiştir. Bu bilgi birikimi sayesinde nanoboyuttaki malzemelerin araştırılıp geliştirilmesi ile nanoteknoloji günümüzde oldukça önemli bir yere sahip olmaktadır [89].

Nanotüplerin 1991 yılında icat edilmesi ile; nanobilim ve nanoteknoloji alanında çalışmalar hız kazanmıştır. Kanser türleri için cerrahi müdahale, radyoterapi ve kemoterapi gibi uygulamaların yanında nanokompozit (NK) malzemelerin araştırılması ve nanoteknoloji bilimi günümüzde popüler bir değere sahiptir [82].

Nano ölçekteki malzemelerin makroskobik boyutlardaki malzemeler içerisine yerleştirilmesi ile daha sağlam ve daha hafif maddeler elde edilmektedir. Malzemelerin atomik ve moleküler boyuttan başlayarak üretilmesi ile nano yapıda metal, seramik, polimer malzemeler, nanotüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri üretim safhasında daha az enerji harcanmasını sağlayacak ve nano imalatın potansiyel uygulama alanlarına örnek teşkil edecektir.

Nanokompozit malzemeler, nano boyutlu matris içerisinde dağılmış yeni bir malzeme sınıfını oluşturur. Organik-inorganik hibrit moleküllerden oluşturulan, iyileştirilmiş özelliklere ve geniş kullanım alanına sahip olan boyalar, kremler, absorbanlar ve ilaç taşıyıcı sistemler) gibi nanokompozit malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.10. Halloysit Nanotüplerin (HNT) yapısı ve görüntüleri [86]

Halloysit Nanotüpler tüpüler formdaki düşük maliyetle kolaylıkla temin edilebildiği için nano ölçekli organik-inorganik hibrit malzeme oluşturulmasına imkân vermektedir. Ayrıca çevre dostu ve biyolojik olarak uyumlu olan HNT yeni organik/inorganik kompozitlerin geliştirilmesi için önemli bir nanomateryaldir. Dış yüzeyde hidratlı silikat ve iç yüzeyde alüminattan oluşan halloysit, farklı kimyasallarla reaksiyona girerek hibrit malzemeyi oluşturmaya izin verir [99].

HNT'lerin kovalent olmayan veya kovalent yüzey fonksiyonelleştirilmesi, kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Kovalent olmayan tutunmanın avantajı nanotüp yapısının ve elektronik özelliklerinin değiştirilmemesidir. Bununla birlikte, kovalent yüzey fonksiyonelleştirilme olasılıklarını genişletir ve yüzey başlatılan polimerizasyon ile veya nanotüpler yüzeyine doğrudan polimer ilavesi ile elde edilebilir.

Halloysit yüzeyinin modifikasyonu, polimer matris/akışkan malzemede kil dağılımını iyileştirmek ve işlevsel grupların kovalent bağlarla immobilizasyonu ile seçici iç modifikasyonu; moleküler ayırma, moleküler depolama, kataliz ve ilaç verme gibi moleküler tanıma dayalı yeni uygulamalar ortaya çıkarabilmektedir [99].

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde sentezlenmiş Polidopamin (HNT@Polidopamin) dolgu malzemesini polimer matrise eklediğimiz zaman Yakın Kızılötesi (NIR) lazer ile tetiklenecek otonom olmayan kendi kendini onarım mekanizması çalışmaktadır. Kendi kendini onarım (self-healing) özelliği polimer malzemeye kazandırıldığında Yakın Kızılötesi (NIR) lazere tepki verecek ışık enerjisini ısı enerjisine çevirip hidrojen bağların açılıp soğuyunca kapanacağı içsel (intrinsik) kendini onarım mekanizması devreye girmektedir.

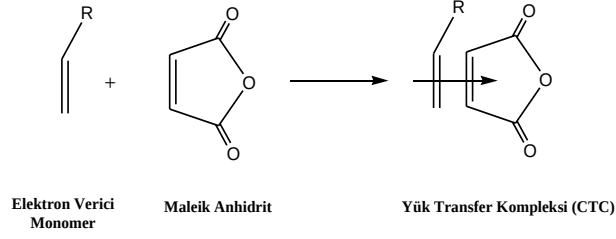
Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistem Laponit RD kili ve jelatin varlığında Akrilamid (AAM) ve Maleik anhidrit (MA) monomerlerinin in-situ çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile sentezlenmektedir. HNT yüzeyinde sentezlenen Polidopamin (HNT@Polidopamin) dolgu maddesi olarak çeitli oranlarda nanokompozit matrise eklenmektedir ve bu sayede malzemeye kendi kendini onarım (self-healing) özelliği kazandırılmaktadır [24].

2.5.1. Kompleks Radikal Kopolimerizasyonu

Nanokompozit malzemeler kil, karbon, polimer veya bunların nanopartikül yapı taşları ile oluşturulan, nanometre (nm) boyutunda karıştırılmış bir boyutlu, iki boyutlu, üç boyutlu veya amorf sistemlerdir. Organik veya inorganik nanokompozitler in-situ (yerinde) polimerizasyon metodu ile sentezlenmektedir [82].

Yerinde (*in-situ*) polimerizasyon yönteminde kil minerali monomer çözeltisi içerisinde şişirilmektedir. Monomerler tabakalar arasında boşluklara dağılmakta ve uygun başlatıcı (initiator) eşliğinde polimerizasyona uğramaktadır [101]. Bu tez kapsamında akrilamid (AAM) ve maleik anhidrit (MA) monomerlerinin Laponit RD kili ve jelatin varlığında in-situ çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu sentezlenmektedir.

Hazırlanan tez çalışmasında, kopolimer oluşumu yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yük transfer kompleksleri elektron alıcı (A) ve elektron verici donör (D) ile kovalent olmayan bağlardaki geçiş ile sağlanır. Yük transfer kompleksi oluşum reaksiyonu ve denge sabiti eşitlik 1'de gösterilmiştir. Kompleks model oluşumu Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Elektron Akseptör (A) ve Elektron Donör (D) ve Monomerlerinin Yük Transfer Kompleksi (CTC) Oluşturma Mekanizması

Denge sabiti (K) değeri monomer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleşen absorpsiyon ile hesaplanmaktadır. Bu değer çözücü, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bir yük transfer kompleksi oluşturmak ve donör-monomer, akseptör-monomer etkileşiminin olabilmesi için donör monomerinden akseptör monomerine bir elektron transferi gerçekleşmektedir [70].

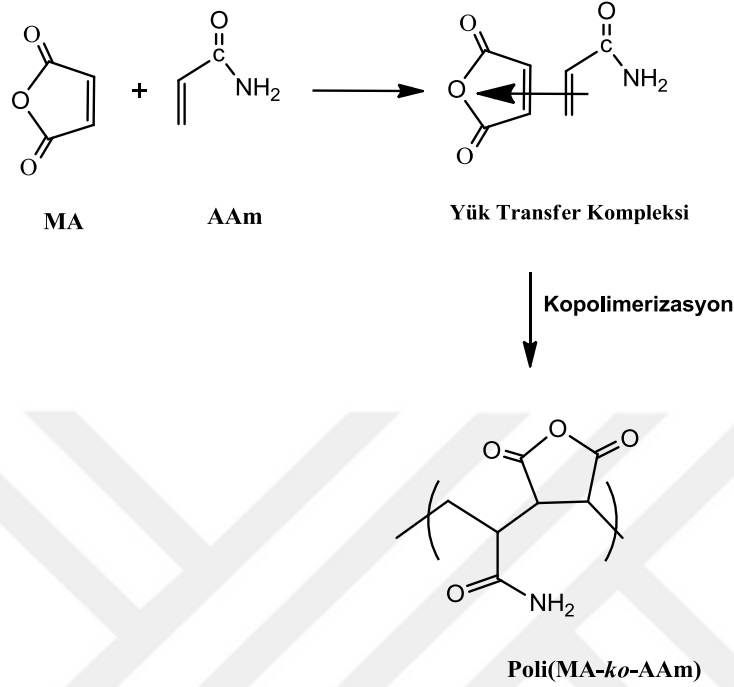
Akseptör-donör sistemlerini içeren yük transfer oluşum kompleksleri fonksiyonel yapıda kopolimer oluşturduğu için önem taşımaktadır. A-D monomerleri yük transfer kompleks kopolimerizasyonunda özellikle polimer zincirinin ardışık olarak büyümesinde önem taşımaktadır. Monomerler üzerindeki süstitüe grupların kimyası farklı uygulamalarda kullanılmak üzere muazzam kopolimer kombinasyonlarının oluşmasına olanak sağlar [72].

2.5.2. Yük Transfer Kompleksi (CTC)

Bir yük transfer kompleksi (CTC) oluşturmak ve donör (D) monomer, akseptör (A) monomer etkileşiminin olabilmesi için donör monomerinden akseptör monomerine bir elektron transferi gerçekleşmektedir. A-D monomerleri yük transfer kompleks kopolimerizasyonunda özellikle polimer zincirinin ardışık olarak büyümesinde önem taşımaktadır. Monomerler üzerindeki süstitüye grupların kimyası farklı kopolimer kombinasyonlarının oluşmasına olanak sağlar [66].

Akrilonitrilin hidrasyonunda oluşan renksiz ve kokusuz, aseton, asetonitril, kloroform, su gibi birçok polar çözücüde çözünebilir kristal yapıda bir katıdır [72]. Vinil karbonu ve amid grubu olmak üzere iki fonksiyonel grup içeren akrilamid, reaktif çift bağlardan dolayı kimyasal reaksiyonlarda oldukça aktif davranır ve radikal başlatıcılı ortamda

kolayca polimerleşebilir [70]. Maleik anhidrit alkol ile etkileşime girdiğinde monoester, su ile etkileşime girdiğinde maleik asite veya bir amin ile etkileşime girdiğinde amide dönüştürülebilir [98-101].



Şekil 2.12. Yük Transfer Kompleksi (CTC) üzerinden gerçekleşen Poli(MA-ko-AAm) kopolimerizasyonun şematik olarak gösterimi

Şekil 2.12’de verilen Yük Transfer Kompleksi (CTC) akrilamid (AAm) ve maleik anhidrit (MA) monomerlerinin serbest radikal kopolimerizasyonu üzerinden yürümektedir. Akrilamid donör (D) monomerinden, Maleik anhidrit akseptör (A) monomerine doğru elektron transferi yani yük transferi gerçekleşmektedir [55].

Maleik anhidrit (MA) monomeri normal koşullarda homopolimerleşmeyen, ancak çoğu kez aşılama uygun ve elektron verici monomerlerle kopolimerleşme tepkimesi veren, iyi elektron alıcı monomer olması sebebiyle tez çalışması kapsamında seçilmiştir. Maleik Anhidritte Ω bağının elektronları karbonil grubu tarafından çekildiğinden, elektron yoğunluğu belirgin bir şekilde azalır. Diğer taraftan, Ω bağı çok büyük sterik engeldir ve bu yüzden aktif merkezler Ω bağına açamazlar.

Tek başına Maleik Anhidrit monomerinin homopolimerleştirilmesini yapamamasının nedeni; Maleik Anhidrit radikalleri bir araya geldiğinde, karbonil ($-C=O$) grupları elektron çekici özellikleri nedeniyle, iki karbonil ($-C=O$) grubu arasında itme kuvveti ve sterik engel olduğundan polimerleşme gerçekleşmemesi olarak açıklanmıştır [101].

İstenilen yapı özelliklerine (özellikle ardışık yapıda) sahip ve fonksiyonel kopolimer sentezinde; elektron alıcı-verici (akseptör-donör) monomer sistemleri kullanılarak radikalik kopolimerizasyon yöntemi kullanılmakta olup, monomerlerin yapı özelliklerine bağlı olarak metaller ile etkileşimleri, polariteleri, çözünürlükleri, diğer çözücülerle olan etkileşimleri, çapraz bağlanabilirlikleri, biyolojik sistemlerdeki etkileşimleri kontrol edilebilir düzeyde olup, bu konu üzerine araştırmalar devam etmektedir [101].

Özellikle maleik anhidrit diğer birçok monomer sistemi ile elektron alıcı özelliği nedeniyle CTC oluşturması; kolaylıkla sulu ortamda hidrolize olarak fizyolojik ortamlarda çözünürlüğünün olması nedeniyle çok özel bir monomer sistemidir [101].

Sunulan tez çalışmasının temel amacı kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sistemlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. Kendi kendini onarabilme modeli doğadan taklit ederek malzemeye uyarlanan biyo-benzetim (biomimetic) sürecidir. Kendi kendini onarabilen polimerler havacılık, uzay, savunma sanayi ve biyomedikal malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu malzemelerin birçoğu kendini onarabilme kapasitesi ve tekrar tekrar kendini onarım kabiliyeti konusunda yetersiz kalmaktadır.

Nanokompozit hidrojel sistemlerin yapısında bulunan çiftli (dual) fiziksel çapraz bağlanma ve kimyasal çapraz bağlanma ağ yapısı sayesinde dinamik bağ değişimi ile kendini onarım yeniden düzenlenebilmektedir. Bu polimerlere kendi kendini onarabilme özelliği kazandırılması ve kendini onarım mekanizmasını tetikleyici Yakın Kızılötesi (NIR) ışık kullanımı incelenmektedir. NIR ışık duyarlı nanokompozit hidrojin tekrar tekrar kendini onarabilmesi için gerekli mekanizmaları geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

Kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sentezi akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinden, Laponit RD kili ve gelatin varlığında in-situ çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmektedir. Nanojel sistemi Yakın Kızıl Ötesi (NIR) ışığa duyarlı hale getirip kendi kendini onarım sağlamak amacıyla Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesi fototermal ajan olarak kullanılmaktadır. Nanojel sistemde mevcut olan fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar tersinir (reversible) deformasyon sağlamaktadır. Kendini onarım kapasitesinin daha da artırılması amacıyla fototermal katkılar ile sentez reçeteleri hazırlanarak Yakın Kızılötesi (NIR) ışık tetikleyicisi ile kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezlenmektedir [102-112].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Polimerizasyonda kullanılan monomerlerden Maleik anhidrit (MA, $C_4H_2O_3$, molekül ağırlığı:98.06 g/mol, $\geq 99.0\%$ saflıkta) Fluka'dan temin edilmiştir. Akrilamid monomeri (AAm, C_3H_5NO , molekül ağırlığı:71,08 g/mol, purum>98.0% (GC)) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

Akrilamid (AAm) ve Maleik anhidrit (MA) monomerlerinin sulu fazda kopolimerizasyonu reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan Potasyum persülfat (KPS, $K_2S_2O_8$, Potasyum peroksodisülfatın molekül ağırlığı:270,32 g/mol) EMSURE ACS firmasından temin edilmiştir.

Çöktürme işleminde kullanılan metanol (CH_3OH , molekül ağırlığı:32,04 g/mol, >99,7% saflıkta) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Halloysit nanotüp (HNT) 100 nm'den daha küçük tanecik boyutunda (min. %35 Al_2O_3 , max. %0,7 Fe_2O_3 , max. %1,2 SO_3) ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.

Halloysit Nanotüpün yüzey modifikasyonunda kullanılan ve oksidatif polimerizasyon işlemine tabi tutulan dopamin hidroklorür ($C_8H_{11}NO_2$, molekül ağırlığı:153,18 g/mol) SIGMA firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasallar

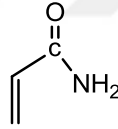
Kimyasallar	Molekül Ağırlığı
Halloysit Nanotüp	HNT, min. %35 Al_2O_3 , max. %0,7 Fe_2O_3 , max. %1,2 SO_3
Dopamin hidroklorür	$C_8H_{11}NO_2$, molekül ağırlığı:153,18 g/mol
Akrilamid	C_3H_5NO , molekül ağırlığı:71,08 g/mol
Maleik anhidrit	$C_4H_2O_3$, molekül ağırlığı:98.06 g/mol
Gelatin	Toz formda kollajen proteini, %92 protein ve %8 su
Amonyum hidroksit	NH_4OH , molekül ağırlığı:35,04 g/mol
Metanol	CH_3OH , molekül ağırlığı:32,04 g/mol
KPS, potasyum persülfat	$K_2S_2O_8$, molekül ağırlığı:270,32 g/mol
Laponit RD RD -RD	Silisik asit, lityum magnezyum sodyum tuzu

Nanokompozit hidrojel malzeme sentezi yaparken kullanılan gelatin (Toz formda kollajen proteini, %92 protein ve %8 su) Ataman Kimya A.Ş. firmasından alınmıştır. Laponit RD kil malzeme (BYK Chemie GmbH) IMCD Group firmasından temin edilmiştir. Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezinde kullanılan kimyasalların formülleri ve moleköl ağırlıkları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

3.2. Sentez Yöntemleri

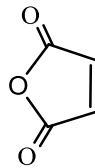
3.2.1. Akrilamid (AAm) ve Maleik Anhidrit (MA) Monomerlerinin Sulu Fazda Kopolimerizasyonu

Akrilamid (AAm) ve Maleik Anhidrit (MA) monomerlerinin sulu fazda kopolimerizasyonu için başlatıcı olarak Potasyum Persülfat (KPS) kullanılmaktadır. Kopolimerizasyon reaksiyonu Pyrex-cam mikro reaktörler içerisinde 60°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Akrilamid ve Maleik anhidrit monomerlerinin kimyasal yapısı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Çöktürme prosesi için metanol kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. Akrilamid monomerinin kimyasal yapısı [70]

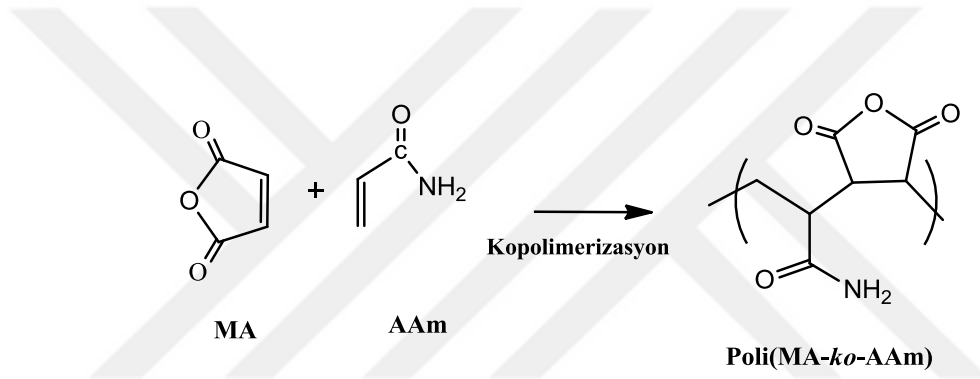
Akrilamid ve maleik anhidrit kopolimerizasyonu için yapılan birinci deneyde monomer besleme oranları (AAm/MA) 4:1 olarak belirlenmiştir. Çözücü ortamı için saf su, polimerizasyon başlatıcısı ise Potasyum persülfat (KPS) kullanılmıştır. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerizasyonu aşağıda Şekil 3.3’te verilmektedir.



Şekil 3.2. Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı [70]

Elektron akseptör (A) ve elektron donör (D) monomer oranları 1:4 olarak seçilmiş olup MA ve AAm monomerlerin miktarları 0.01 mol ve 0.04 mol olarak belirlenmiştir. Başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) kullanılmıştır, miktarı toplam monomer ağırlığının %0.08'i oranında belirlenmiştir.

Polimerizasyon 60°C'de (MA/AAm) 1:4 besleme oranında sulu sistem kullanılarak parafin banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerizasyon deneyinde akrilamid monomer besleme oranının yüksek olması sonucu reaksiyonda jelleşme meydana gelmektedir. Reaksiyon yaklaşık 20 dakika içerisinde tamamlanmış ve jelleşme meydana gelmiştir. Temiz olarak alınan jel formundaki polimer, petri kabına alınarak kurumaya bırakılmıştır.



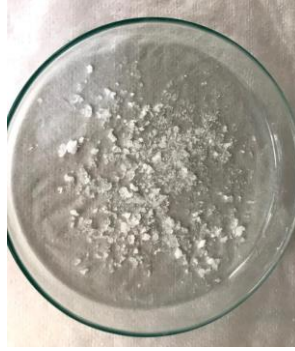
Şekil 3.3. MA:AAm 1:1 monomer besleme ile kopolimeri sentezi

Kopolimerizasyon deneyinde karşılaşılan jelleşme problemini gidermek için monomer besleme oranı değiştirilip deney koşulları optimize edilmiştir. Eş molar monomer besleme oranı (1:1) AAm/MA ile reaksiyon süresi 4 saate uzatılarak, kopolimerizasyon deneyinde gerek monomer besleme oranı gerekse reaksiyon süresi için optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

Eşmolar Akrilamid ve Maleik anhidrit 0.02 mol olarak (1:1) oranında sulu ortamda kopolimerizasyon reaksiyonu potasyum persülfat (KPS) varlığında 60°C sıcaklıkta 4 saat sürede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

Reaktörde sentezlenen kopolimer soğutulurak; 150 mL metanol içerisine pipet yardımı ile yavaş yavaş eklenerek çöktürme sağlanmıştır. Baget ile karıştırılarak çöktürmeye devam edilir ve kopolimer çözeltisinin yarısı çöktürüldükten sonra 50 ml daha metanol

eklenmiştir ve çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Saflaştırılan polimer, petri kabına alınarak kurumaya bırakılır (Şekil 3.4).

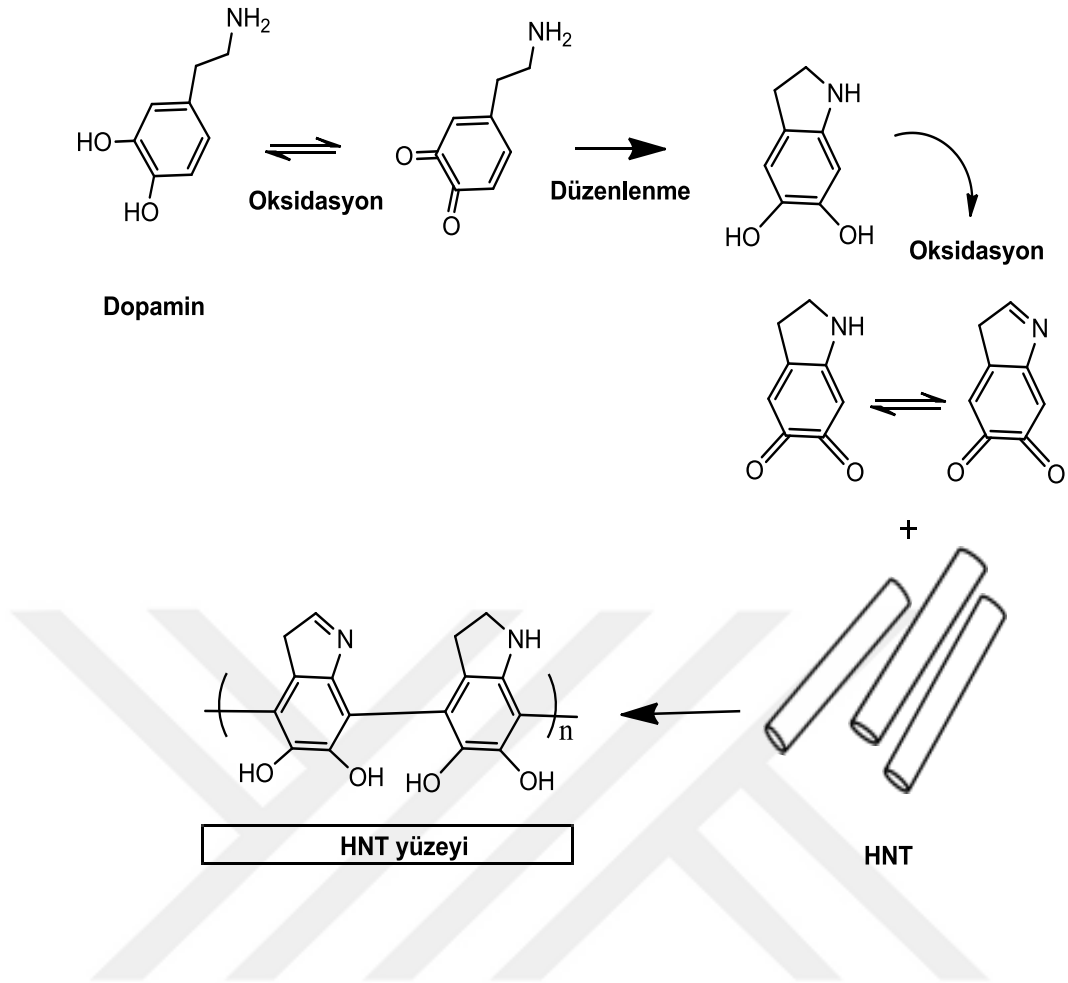


Şekil 3.4. Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri

Petri kabında kurumaya bırakıldıktan sonra yapılan sabit tartıma getirilmiştir. Kopolimerizasyon verimi %48 olarak bulunmuştur.

3.2.2. Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde Dopamin Oksidatif Polimerizasyonu (HNT@Polidopamin)

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde Dopamin oksidatif polimerizasyonu (HNT@Polidopamin) aslında kendi kendine polimerleşme (self polymerization) reaksiyonudur. Amonyum hidroksit (NH_4OH) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) içeren alkali çözelti ortamında dopamin ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$) 24 saat karıştırma ile oda sıcaklığında halloysit Nanotüp yüzeyinde oksidatif polimerizasyona uğramaktadır. Kil modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Çözelti ortamının pH değeri minimum 8.5 olmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. HNT yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu [24]

Şekil 3.6’da gösterildiği gibi bir beherde sulu sistemde HNT kili 2 saat sürede magnet ile 500 rpm yüksek hızda karıştırılarak sonrasında 5-10 dakika boyunca ultrasonic banyoda muamele edilmiştir.



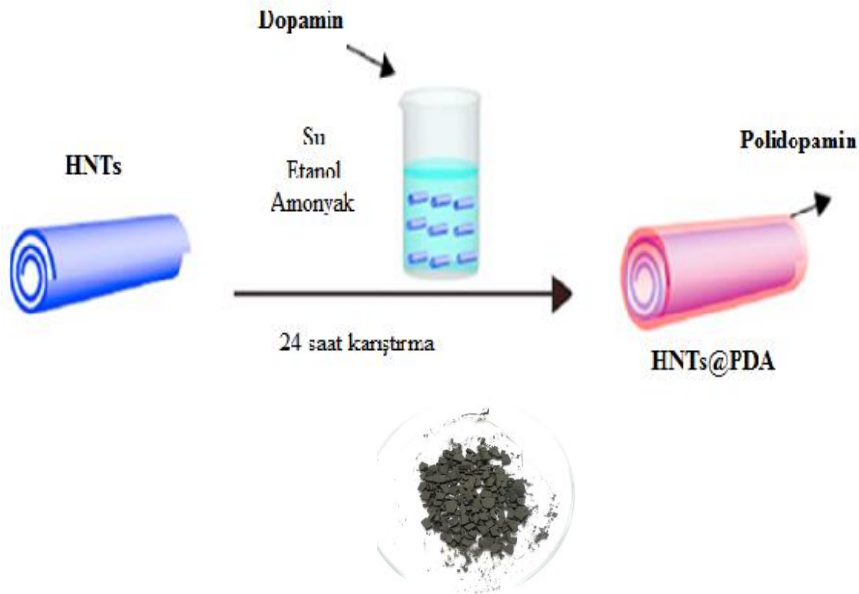
Şekil 3.6. Halloysit Nanotüp (HNT) dispersiyonu

Aynı beher içerisinde damlalık yardımıyla 4 ml Amonyum hidroksit ve 80 ml Etanol damlatılarak 30°C sıcaklıkta 30 dakika sürede 200 rpm yavaş hızda karıştırılmıştır. Ortam pH kontrol edilir ve ortam pH değeri için alt limit 8.5 olarak ayarlanmıştır. Dopamin çözündükten sonra bu çözelti ilk hazırlanan karışımın üzerine eklenir. Dopamini eklemeden önce ortam pH değeri için alt limit 8.5 olmalıdır.



Şekil 3.7. Dopamin oksidatif polimerizasyonu

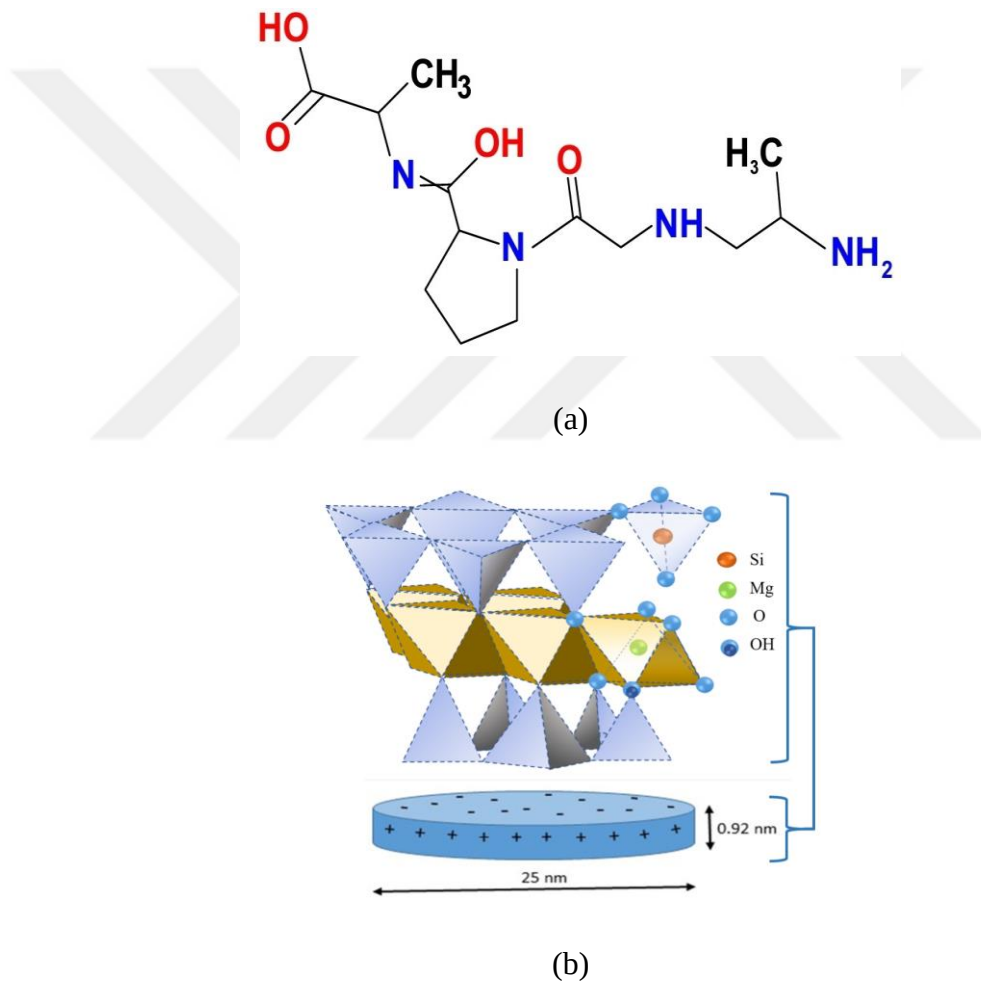
Karışımın rengi açık sarı gözlenmektedir ve yavaş yavaş koyu kahverengi hale dönmektedir (Şekil 3.7). 24 saat boyunca 250 rpm hızda oda sıcaklığında karıştırılmaktadır. Dopamin oksidatif polimerizasyonu HNT kili yüzeylerinde gerçekleşmektedir (HNT@Polidopamin). Sentezlenen HNT@Polidopamin malzeme petri kabına alındıktan sonra kurutmaya bırakılmaktadır (Şekil 3.8). Kurutulup sabit tartıma getirilen örneklerin verimi %82.5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. HNT@Polidopamin sentezi

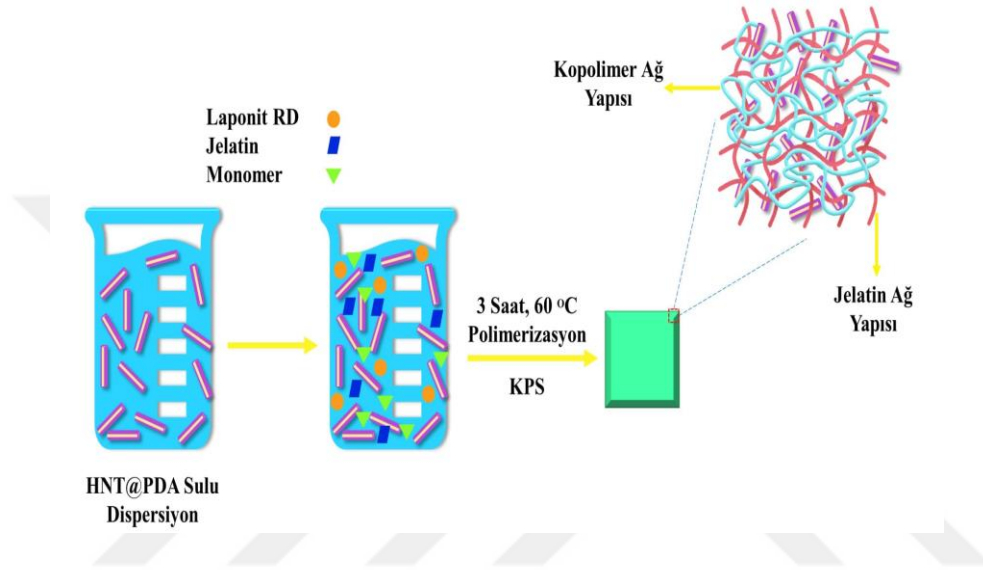
3.2.3. Kendi Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sentezi

Kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sentezi akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinden, lanponit kili ve gelatin varlığında *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 9). Nanojel sistemi Yakın Kızıl Ötesi ışığa duyarlı hale getirip kendi kendini onarım sağlamak amacıyla HNT@Polidopamin malzemesi fototermal ajan olarak kullanılmıştır. Birinci deney seti için 0.2 gram tartılan HNT@Polidopamin 100 ml'lik beher içerisinde 20 ml saf su ile 1.5 saat 800 rpm hızda karıştırılmaktadır ve 20 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 3.9. a. Jelatin kimyasal yapısı; b. Laponit RD kilinin yapısı

Aynı beher içerisinde Laponit RD, Akrilamid (0.04 mol AAm), Maleik Anhidrit (0.04 mol MA) eklenir ve 30 dakika boyunca 750 rpm hızda karıştırılmaktadır. Ardından aynı behere Gelatin eklenir ve 5 saat boyunca 500 rpm hızda karıştırılmaktadır. Potasyum persülfat (KPS) eklenir ve 15 dakika daha karıştırılmaktadır. Şekil 3.10’da kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel eldesi gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel deney mekanizması [24]

Kare kesilmiş (10 cm x 10 cm x 2 cm) ebatlarında teflon (PTFE) kalıp içerisinde fırında polimerizasyon gerçekleşmesi için kalıp içerisine elde edilen sıvı karışım aktarılmıştır. Şekil 3.11’de görülen PTFE kalıplar 60°C sıcaklıkta fırın içerisine teflon yerleştirildikten sonra ve 3 saat boyunca ısıtılmıştır. Polimerizasyona uğrayan malzeme HNT@PDA/Poli(MA-ko-AAm)-jelatin-Laponit RD içeriğinde nanokompozit hidrojel elde edilmiştir.



Şekil 3.11. Isıl reaksiyon için hazırlanmış nanokompozit hidrojel

Yapılan bu deney 4 kez daha 4 farklı deney seti için her bir beherde 0.4 gram HNT@Polidopamin, 0.6 gram HNT@Polidopamin, 0.8 gram HNT@Polidopamin ve hiç HNT@Polidopamin koymadan olacak şekilde tekrar edilmiştir.

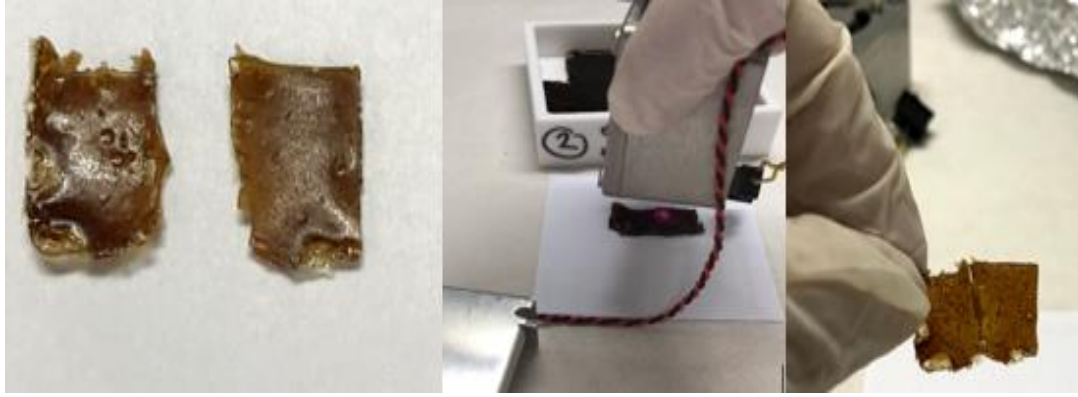
Kurutmaya bırakılan kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel kurutmanın ikinci gününde post-cure işlemi devam ettiği için hala viskoz yapıda bulunmaktadır. Onarım testi için örneğe teflon kalıp içerisinde çizik atılmıştır. Ardından 3 dakika NIR ışık tutularak onarım (healing) işlemi gerçekleştirilmiştir. Teflon kalıp içerisindeki nanojel malzemede meydana gelen hasarın NIR ışık ile tetiklendikten sonra kendi kendine onarımı çıplak göz ile gözlenmektedir.



Şekil 3.12. Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel

Teflon kalıp içerisindeki nanokompozit hidrojel el yardımı ile çekilip kalıptan sündürüldüğü zaman çıkartılabilmektedir (Şekil 3.12). Esnek ve sünebilen nanojel malzeme parçasını ortadan ikiye kesip sonra kesik parçaların uçlarını birleştirdiğimizde NIR ışık altında 3 dakika muamele edildikten sonra kendi kendini onarım gerçekleşmiştir.

Yapılan bu deney sonucunda HNT@Polidopamin miktarları değiştirilerek 0.2 gram, 0.4 gram, 0.6 gram, 0.8 gram ve 0 gram HNT@Polidopamin olarak 5 farklı deney seti için tekrar edilmektedir. Kendi kendini onarabilme özelliğini polimere kazandıracak olan HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin varlığı test edilmiştir.



Şekil 3.13. NIR lazer ile kendi kendini onarım deneyi

NIR ışık ile kendi kendini onarabilme özelliğini test etmek için sentezlenen NIR duyarlı nanokompozit hidrojel (3 cm) X (5 cm) X (3 mm) boyutlarında şerit halinde kesilerek ortadan çizik atılmıştır. Ayrılan parçalar hemen birbirine doğru yaklaştırılarak 2 W/cm gücünde NIR ışık 3 dakika boyunca kesinin üzerine doğru tutularak muamele edilmiştir. Ayrılan parçaların 3 dakika sonrasında birleştiği ve kendini onarımın gerçekleştiği çıplak gözle nitel olarak izlenmiştir (Şekil 3.13).

Fototermal ajan olarak kullanılan dolgu maddesi HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit hidrojel malzeme açık sarı renkli sentezlenmiştir (Şekil 3.14). Yakın Kızılötesi (NIR) ışık ile muamele edildiği zaman parçalar arasında kendi kendini onarım gerçekleşmemiştir. Bu sonuç malzemeye kendi kendini onarım özelliği kazandırmak için fototermal ajan olarak HNT@Polidopamin dolgu maddesi eklenmesinin etkisini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.14. Fototermal ajan içermeyen nanokompozit hidrojel

3.3. Karakterizasyon ve Analiz Yöntemleri

Polimerlerin karakterizasyonu ve analizinde sentezlenen Poli(MA-*ko*-AAM) kopolimer bileşimini yorumlamak için Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi, termal yöntem olarak Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC) analizi, Proton Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) ve spektroskopileri kullanılmaktadır. Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenen HNT@Polidopamin malzemesinin karakterizasyonu için ATR-FTIR, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testleri yapılmaktadır. Parçacık boyutu ve Zeta potansiyeli ölçümleri için Zeta-Potansiyeli ve mobilite ölçüm cihazı (Zeta) deney metodu kullanılmıştır.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile kopolimerin ve NIR ışık duyarlı dolgu malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı ve ısı geçişleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize malzemenin dinamik mekanik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Nanokompozitlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Nanokompozit hidrojellerin çapraz bağlanma oranını bulmak için dinamik şişme deneyleri yapılmıştır.

3.3.1. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi

Akrilamid (AAm) ve Maleik Anhidrit (MA) monomerlerinin eşmolar hazırlanarak sulu fazda sentezlenen kopolimerin molekül yapısını aydınlatmak amacıyla FTIR spektrumları Perkin Elmer 400 FTIR deney cihazı ile 16 tarama sayısı yapılarak, 4 cm^{-1} çözünürlük ayıricılığında ölçümü gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara taban çizgisi (baseline) düzeltilmesi yapılmıştır.

3.3.2. (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Simultane TGA-DSC))

Sentezi gerçekleştirilen kopolimerin termal özelliklerinin belirlenmesi için eşzamanlı termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi kullanılmıştır. SDT650 marka TGA-DSC cihazında azot ortamında, 25°C - 700°C sıcaklık aralığında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında deneyler yapılmıştır.

3.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri

Akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinden eşmolar alınarak sulu fazda sentezlenmiş Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait olan ^1H -NMR spektrumları, döterokloroform (CDCl_3) içinde çözülerek, 25°C sıcaklıkta Bruker 400 AV Ultrashield cihazı kullanılarak alınmıştır.

3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Sentezlenen kopolimerin termal özelliklerinin belirlenmesi için eşzamanlı (simultane) TGA-DSC Analizi gerçekleştirilmiştir. SDT650 marka TGA-DSC cihazında azot ortamında, 25°C ile 700°C arasında sıcaklık değerlerinde, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında deneyler yapılmıştır.

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen HNT@Polidopamin malzemenin termal özelliklerinin ve HNT ile HNT@Polidopamin numunelerindeki ağırlık kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazında azot ortamında, 25°C - 700°C sıcaklık aralığında, $10\text{ C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ölçümler yapılmıştır.

3.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen HNT@Polidopamin ve HNT numunelerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi gerçekleştirilmiştir.

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi ile yüzey analizi PHI 5000 VersaProbe cihazı kullanılarak yapılmıştır. Genel tarama için geçiş enerjisi 187.8 eV ve kısmi tarama için 58.7 eV'dur. Genel tarama ve kısmi tarama 100 µm spot boyutuna sahip X-ışınları ile yapılmıştır.

3.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

Dinamik Mekanik Analiz yöntemi malzemelerin üzerine belirli bir frekansta artıp azalan kuvvet uygulanmasına dayanmaktadır. Böylece malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak viskoelastisite özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Polimer malzeme örnekleri ile Al₂O₃ ağırlıkça yarı yarıya olacak şekilde toz karışım hazırlanmaktadır. DMA eğrilerini çıkartmak için TA Q800 cihazı 30 C ile 300 C arasında sıcaklık değerlerinde 3 C/dakika sabit 1 Hz frekansta kullanılmaktadır.

3.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi Elektron Mikroskopi Laboratuvarında Philips FEI Modeli Quanta 400F mikroskobu ile ölçüm yapılmaktadır. Polimerik örneklerin yüzey özelliklerini ve gözenekliliği hakkında fikir elde edinebilmek amacı ile taramalı elektron mikroskopi analizi yapılmıştır.

3.3.8. Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyeli Ölçümü

Parçacık boyutu ve Zeta potansiyeli ölçümleri için Zeta-Potansiyeli ve mobilite ölçüm cihazı (ZETA) deney metodu kullanılmaktadır. Malvern Instruments markalı cihaz kullanılarak boyut dağılımı ve Zeta potansiyel değeri Zetasizer cihazıyla ölçülmüştür.

3.3.9. Şişme Deneyleri

Şişme deneyleri hazırlanan çapraz bağlı 4 set nanokompozit hidrojele oda sıcaklığında dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru haldeki bir nanokompozit 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen elektronik terazi yardımıyla tartılarak oda sıcaklığında,

içerisinde damıtık su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Nanokompozit numunelerin suya bırakıldığı an $t=0$ olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurulanarak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiş ve değişmeyen değerler elde edildiğinde şişmenin dengeye geldiği kabul edilerek deney sonuçlandırılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimeri Sentezi ve Karakterizasyonu

Farklı vinil- veya akrilik komonomerlere sahip maleik anhidrit (MA) kopolimerleri hem teorik hem de pratik bakış açısından ilginçtir. Maleik anhidrit monomerinin yüksek elektron çekici (A) niteliği sayesinde elektron verici (D) monomerler ile önemli kullanım alanları olan kopolimer sistemlerinin sentezi mümkün olmaktadır. Bu kopolimerler ve hidroliz yoluyla bu kopolimerlerden elde edilen polielektrolitler; plastiklerde, baskı mürekkeplerinde, yağ katkılarında, deterjan maddelerinde, emülsifiye edicilerde, korozyon inhibitörlerinde, flokülantlarda, biyomateryallerde ve ilaç taşıma sistemlerinde vb. kullanılır. Maleik anhidrit kopolimerizasyonları; artan polarite, zincir sertliği, farklı camsı sıcaklık geçişi (T_g) ve reaktif işlevsellik sağlayarak polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için bir teknik olarak kullanılması dikkat çekmektedir [113].

Polimer omurgaları üzerinde maleik anhidrit veya maleik asit grupların bulunması polimerlerin hidrofilikliğine, adhezyonuna, boyanabilirliğine, ısıl bozulma sıcaklığının yükselmesine ve fonksiyonel gruplarla uyumluluğunu destekler. Ayrıca, anhidrit veya karboksilik asit kısımları kimyasal reaksiyonlar ve/veya çapraz bağlanma için fırsatlar sağlamaktadır. Belirtilen bu nitelikler, farklı fonksiyonel gruplara sahip maleik anhidrit polimerlerinin sentezlenmesine yol açmıştır [114]. Maleik kopolimerleri; biyouyumluluk, suda çözünürlük, genel olarak iyi tanımlanmış yapı, hidrofilik/hidrofobik dengeye uygun komonomer seçimi veya kopolimerlerin başka kimyasal reaksiyonlarla değiştirebilme imkânı vb. çeşitli özelliklerle tıbbi ve farmasötik uygulamalarda en çok tercih edilen polimerlerdir.

Bu tez kapsamında; kendi kendini onaran sistemlerde kullanılmak üzere, Maleik anhidrit (MA); elektron akseptör (A) ve Akrilamid elektron donör (D) monomerleri seçilerek; kopolimerizasyonu için eşmolar monomer besleme oranı $[M_1]:[M_2]=1:1$ ile gerçekleştirilmiştir. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] kendi kendini onaran hidrojel sisteminin sentezinden önce; kopolimerinin ilk aşamada tek başına sentezlenmesinin amacı nanokompozit hidrojel sistemin içerisinde uyumlu bir yapıda olup olmayacağına dair sonuçlar elde edilmesidir. Nanokompozit hidrojel yapısı Laponit RD kili ve jelatin varlığında akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinin *in-*

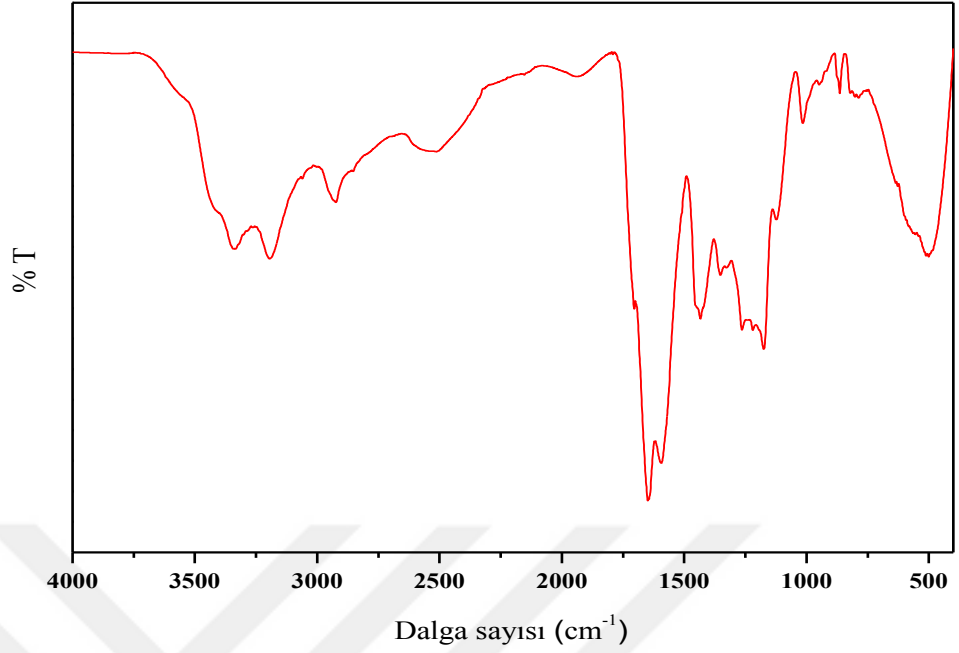
situ çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu tekniği ile sentezlenmek amaçlı NIR duyarlı hidrojel sistemi için kopolimerizasyon tabanı için Akrilamid (AAm) ve Maleik anhidrit (MA) monomerleri seçilmiştir.

Kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezi yapılırken laponit kili ve jelatin varlığında HNT@Polidopamin katkılı yük transfer kompleksi (CTC) üzerinden yürüyecek Akrilamid (AAm) ve Maleik anhidrit (MA) monomerlerinin kopolimerizasyonu fonksiyonel ardışık kopolimer yapısı ile literatür için özgün değer taşımaktadır.

4.1.1. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine Ait Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi Analizleri

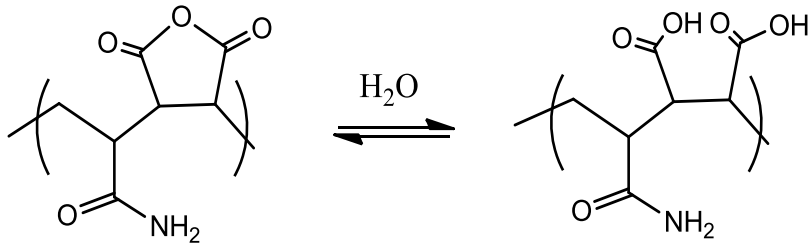
Sentezlenen kopolimerin molekül yapısının aydınlatılmasında ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumu Şekil 4.1’de verilmektedir. Kopolimer için ATR-FTIR Spektrumu incelendiğinde $500-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında parmak izi bölgesindeki bantların tümü moleküle özgüdür ve enantiomerler dışında hiçbir molekül aynı IR spektrumuna sahip olamaz. $1000-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında fonksiyonel grup bölgesi bantları oluşmaktadır [73]. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait ATR-FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılmaktadır.

ATR-FTIR spektrumunda; 3586 cm^{-1} assosiye olan -OH ve 3418 cm^{-1} assosiye olan –NH sinyalleri gözlenmiştir. Molekül içi veya moleküller arası Hidrojen bağlı amid ve MA yapılarına ait $3632-3418\text{ cm}^{-1}$ geniş pikler yer almaktadır. Kopolimere ait pikler analiz edildiğinde; 3336 ve 3195 cm^{-1} dalga boylarında amid gruplarının $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ amid grubu N-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2920 cm^{-1} gözlenen pik, kopolimerin alifatik ana zincirine ait olarak değerlendirilmiştir. 2523 cm^{-1} de gözlenen geniş pik; C-N bağına ait gerilme titreşimi olarak akrilamid grupları ile ilişkilendirilmiştir. 1648 ve 1593 cm^{-1} bandında amit grubuna ait karbonil $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi gözlenmiştir [74-87].



Şekil 4.1. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerinin ATR-FTIR spektrumu

Maleik anhidrit için, 1801 ve 1791 cm^{-1} karbonile ait C=O gerilme titreşimi H-bağına katılmamış anhidrit gerilme bantları gözlenmiştir. Ma kopolimerlerinde; anhidrit karbonil fragmentlerinin ortamda bulunan sudan kaynaklı; hızlı bir şekilde hidrolize uğrayarak $-\text{COOH}$ birimlerine dönüştüğü gözlenmektedir (Şekil 4.2). ATR-FTIR spektrumunda 1778 ve 1704 cm^{-1} gözlenen zayıf sinyaller halinde karboksilik asitlerin $-\text{COOH}$ gerilme titreşimleri olup; karbonil yapılarının pikleri ile çakışık görülmektedir.



Şekil 4.2. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerinin kısmi hidrolizinin gösterilmesi

1432 cm^{-1} de; karbonile komşu $-\text{CH}_2$ metilen gruplarının gerilme titreşimleri görülmektedir. 1352 cm^{-1} gözlenen zayıf sinyal; karbon bağlı olan $-\text{CH}_2$ eğilme deformasyonu olarak tanımlanmıştır (Çizelge 4.1). MA gruplarına ait 1174 cm^{-1} de HC-O eğilme titreşimi olarak gözlenmiştir [78]. Maleik anhidrit halkasına ait eterik C-O-C gerilmeleri 1262, 1121 ve 1015 cm^{-1} 'de gözlenlenmektedir [69, 70]. ATR-FTIR spektrumunda; 1940 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik; kopolimer içerisinde bir miktar monomerin polimerizasyona uğramadan kaldığını göstermektedir [73]. Persülfat başlatıcısına ait; 865 cm^{-1} ait S-O gerilme bandı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait FTIR spektrumu band yorumları

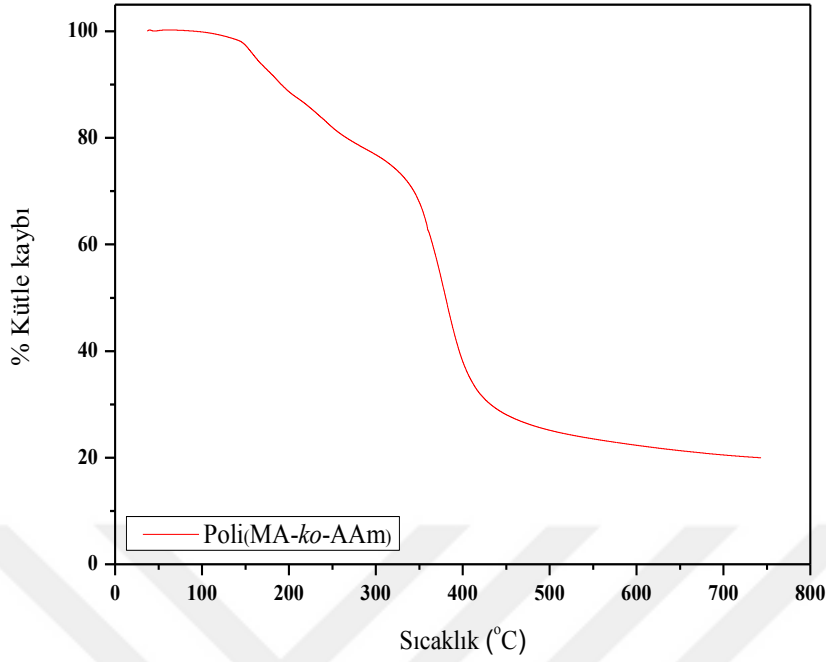
Absorpsiyon Bandları (cm^{-1})	Band Yorumları
3586	-OH gerilme
3418	-NHgerilme
3336-3195	Akrilamidin $-\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ simetrik ve asimetrik gerilme
2920	Kopolimerin alifatik $-\text{CH}$ gerilme
2523	C-N bağına ait gerilme
1801 ve 1791	Maleik anhidritin $-\text{C}=\text{O}$ bağının asimetrik gerilme
1778-1704	MA'ya ait gruplarının $-\text{COOH}$ simetrik gerilme
1648-1593	Akrilamidin gruplarına ait karbonil titreşimi eğilme
1432	Karbonile komşu metilen gruplarına ait gerilme
1352	$-\text{CH}_2$ grubu için eğilme deformasyon [87]
1262-1121-1015	C-O-C eter gerilmesi [88]
1174	MA'ya ait HC-O eğilme
865	Persülfat başlatıcısına ait S-O gerilme

4.1.2.Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerinin Termal Analizi (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Simultane TGA-DSC))

Termogravimetrik Analizde (TGA) ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve mol kütlesine bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analizde malzemenin kütlesi zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ise numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder [71]. Aşağıda Şekil 4.3'te kopolimere ait TGA termogramı verilmektedir.

TGA termogramı incelendiği zaman; kopolimere ait iki ana termal bozunma basamağı gözlenmiştir. 100°C'de gözlenen ve bu sıcaklıkta %2,62 kütle kaybı ile kopolimerik yapıdan uzaklaşan su olarak değerlendirilmektedir. Birinci bozunmanın, 100°C başladığı ve 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. 200°C bozunma sıcaklığı arasında %11,4'lik kütle kaybı olarak gözlenmiştir.

İkinci bozunma adımı ise; 200 °C den itibaren başlayarak gözlenmiştir. Termal analizin devamında 200°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %23.2 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Poli(MA-ko-AAm) Kopolimerine ait TGA termogramı

Bu kütle kaybı; kopolimerin yapısında bulunan bağlı su moleküllerinden, uçucu türlerden ve dekarboksilasyondan kaynaklandığı ilişkilendirilmektedir. Kopolimerin TGA termogramı incelendiğinde kütlece %50 kütle kaybı 380°C sıcaklıkta gözlenmektedir.

Majör bozunmaya başlama sıcaklığı 300°C’de başlamakta 400°C sıcaklığa kadar devam etmekte ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %62 olduğu görülmektedir. Son olarak 400°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 600°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %77.7 olmuştur. 700°C sıcaklıkta termal analiz tamamlandığında Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri ağırlıkça %79.5 kütle kaybına uğramıştır. Çizelge 4.2’de kopolimerin sıcaklığa bağlı termoanalitik sonuçları verilmiştir.

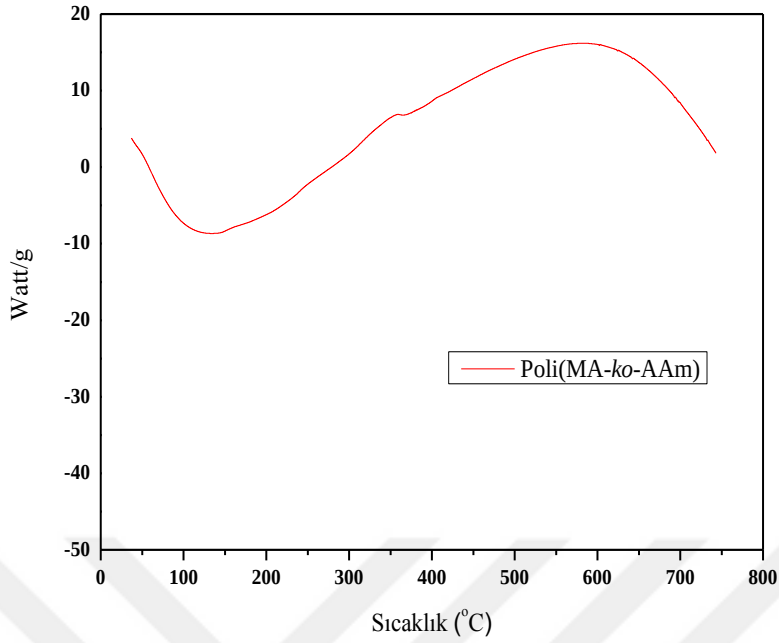
Çizelge 4.2. [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine ait Termoanalitik Sonuçlar

Sıcaklık (°C) - %Kütle Kaybı							
Örnek	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Poli(MA-ko-AAm)	0.12	11.4	23.2	62.0	74.9	77.7	79.5

Yaklaşık % 19.3 kadar kütle kaybı olmadan kalan kısım ise, persülfat başlatıcı grupları nedeniyle kalan inorganik faz olarak değerlendirilmiştir.

DSC Analizinde örnek ve referans maddeye kontrollü biçimde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnek ile referans madde arasında birim zamandaki enerji girdisi (mJ/s) farkının (mW olarak güç farkı, P) sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir [68]. Kopolimerin DSC termogramı incelendiğinde ısı geçişleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde vizkoelastik davranış sergiler ve bu polimerler için ayırt edici bir özelliktir [71].

Kopolimere ait DSC termogramı incelediğinde ilk endotermik geçiş kopolimere ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri T_{onsett} ve T_{offset} sıcaklıklarının orta değeri kullanılarak 71.3 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). İleriki bölümde yapılan dinamik mekanik analizin camsı geçiş sıcaklığı değerleri ile örtüşmektedir. 100 °C de civarında polimerden su molekülün uzaklaşması nedeni ile zayıf bir geçiş izlenmiştir. Kopolimere ait ~250 ve ~350 °C de küçük geçişler gözlenmiş ve bozunma piki olarak düşünülmüştür.



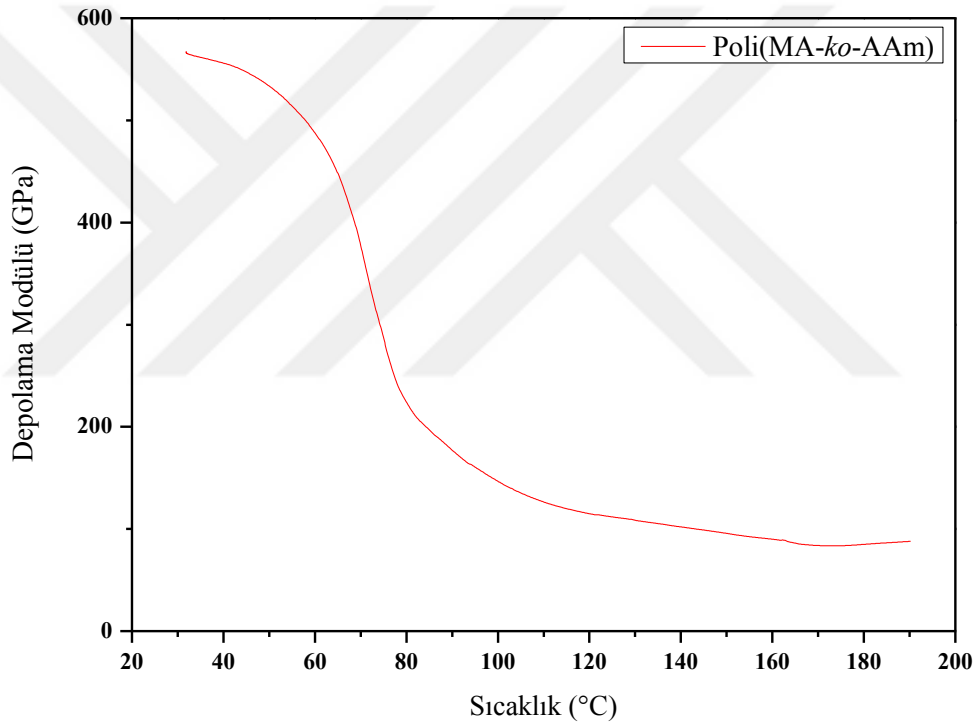
Şekil 4.4. Poli(MA-ko-AAm) Kopolimerine ait DSC termogramı

Literatür taraması yapıldığında Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri için camsı geçiş sıcaklığı değeri araştırılmıştır. Maleik anhidrit ve akrilamid kopolimeri için eşmolar monomer oranı (1:1) ile benzen varlığında organik fazda sentezlenen kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri 115°C bulunmaktadır [72]. Geniş olarak gözlenen Tg ısı geçişi; maleik anhidrit gruplarının asit yapısına dönmesi sonucu -COOH karboksilik gruplarının intra- ve intermoleküler H-bağı nedeniyle geniş bir pik olarak gözlenmiştir. Ayrıca akrilamid fragmentlerine ait polar amide birimleri de kopolimerde ek H-bağına katkı sunmaktadır. Kopolimere ait DMA analizleri ile ısı geçişleri karşılaştırılmalı olarak ilerleyen bölümlerde değerlendirilecektir.

4.1.3. Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerinin Dinamik Mekanik Analizi

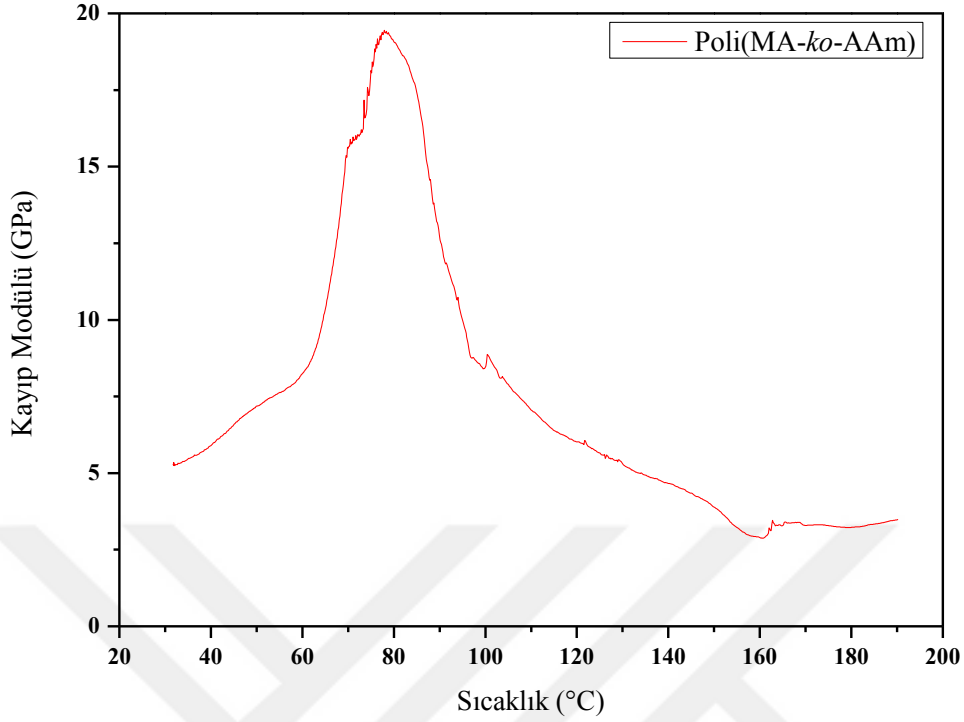
Halloysitler yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu sonucu oluşan HNT@Polidopamin malzemenin dinamik davranışları, uygulama alanlarının belirlenmesi açısından önemlidir. Viskoelastik yapıya sahip polimerler mekanik açıdan hem elastik hem de viskoz nitelik taşımaktadır.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi ile malzemeye uygulanan kuvvetin yer deşiştirmedeki faz kayması ölçölerek enerji kaybı özellikleri tayin edilmektedir. Sıcaklık, zaman ve frekans viskoelastik malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemeye yarar. Depolama Modülü (SM) (G') ile malzemenin elastik olarak saklama enerjisi, Kayıp Modülü (LM) (G'') ile malzemenin sürtünme sonucu dağılan enerjisi temsil edilmektedir. Depolama Modülü (G') kompozitlerin sertlik davranışına duyarlı olan malzemelerde depolanan enerji kapasitesini temsil eder. Kayıp modülü (G'') polimerlerdeki enerji dağılımı ile ilgilidir. Tan Delta yani kayıp faktörü kompozit malzemelerde polimer moleküler hareketlilik derecesini temsil etmektedir [107].



Şekil 4.5. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık Eğrisi

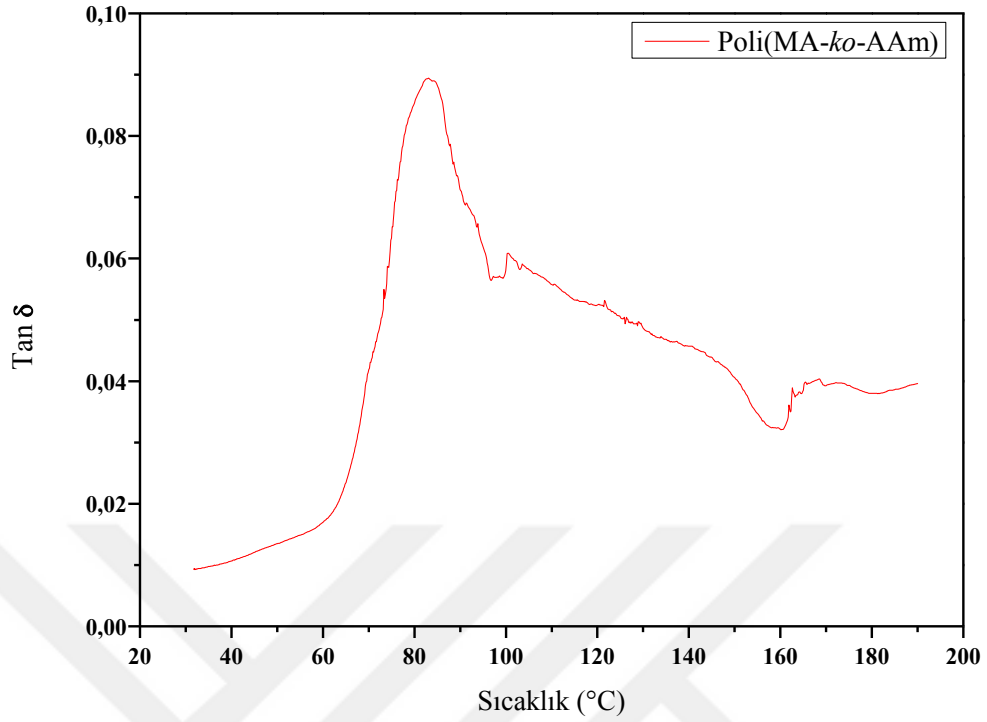
Kopolimere ait depolama modülü sıcaklık eğrisi değerlendirildiğinde (Şekil 4.5), polimerlere özgü gözlenen S curve gözlenmiştir. Yüksek elastik modülüs değerleri artan sıcaklık değerleri ile birlikte düşmektedir. Kopolimere ait SM eğrisine göre önemli ısı geçişlere baktığımızda T_g 71.3 °C olarak izlenmiştir. Kopolimere ait kayıp modül (LM)-sıcaklık eğrisi değerlendirildiğinde ısı geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; 50 °C civarında görünen ilk zayıf geçiş polimerin yan dallarının hareketleri nedeni ile gözlenmektedir (Şekil 4.6)



Şekil 4.6. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Kayıp Modülü (LM)-Sıcaklık Eğrisi

Kopolimere ait; camısı geçiş sıcaklığını 81 °C de geniş ve kuvvetli pik göz alınarak belirlenmiştir. SM eğrisinde de gözlenen LM eğrisinde de 100 °C de kopolimerde bulunan su molekülü nedeni ile çakışan bir zayıf bir geçiş olarak izlenmiştir. Kopolimer örneğinin Tan δ -Sıcaklık eğrileri Şekil 4.7.'de verilmektedir. Tan δ -Sıcaklık eğrileri; sıcaklık artışı ile Tg'nin bulunabileceği pik maksimumları ile gözlenebilmektedir. Bu maksimumlardan önce gözlenen Tg altı geçişleri, polimerin ana zincirine ait yan grupların veya alifatik zincirlerin hareketliliği ile ilişkilidir.

Termal enerji ile birlikte polimer zincirleri konum ve yönelme açısından dalgalanma göstermesi; camısı geçiş bölgesinde gözlenen Brownian hareketleri olarak açıklanmaktadır. Camısı özellik gösteren moleküllerin diğerlerine göre daha fazla enerji depoladıklarından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda serbest hale geçip fazla enerjiyi dışarıya verdikleri gözlenmektedir.



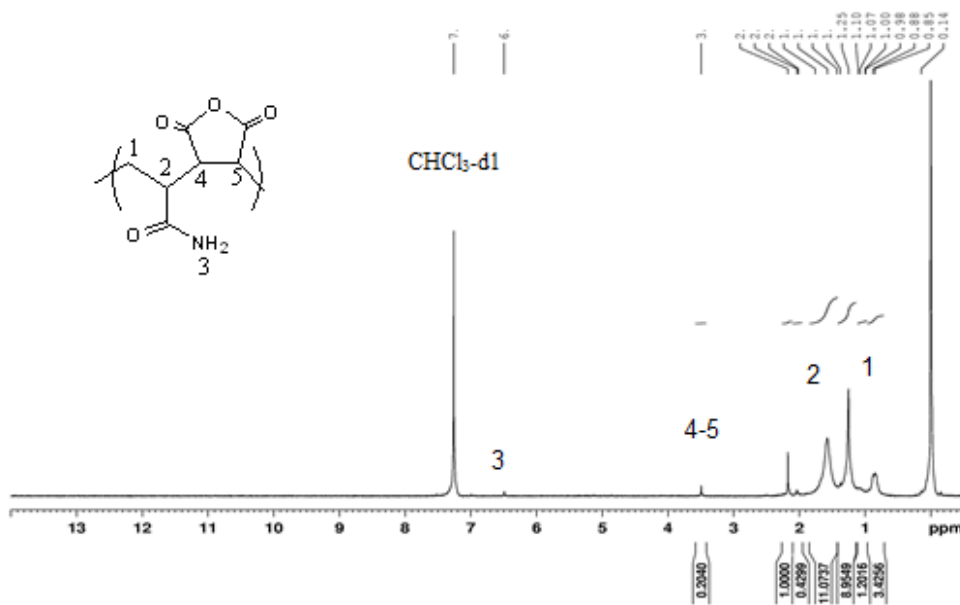
Şekil 4.7. Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Tan δ-Sıcaklık eğrisi

Kopolimer için en hassas Tg değerini Tan δ-Sıcaklık eğrisini kullanarak bulunmaktadır. Bu analize göre; Poli(MA-ko-AAm) için Tg değeri 79 °C olarak tesbit edilmiştir. Yine 100 °C de yapıdan uzaklaşan su nedeni ile zayıf bir pik gözlenmiştir. 160-180 °C arasında ise polimer ana zincir bozunmaları olarak atfedilen zayıf geçişler gözlenmektedir.

4.1.4.Poli(maleik anhidrit-ko-akrilamid) [Poli(MA-ko-AAm)] Kopolimerine Ait ¹H-NMR Analizi

¹H-NMR spektrumunda kimyasal kayma (ppm) değerleri göz önüne alınarak kopolimerin yapısı aydınlatılmaktadır. Şekil 4.8’te gösterilen ¹H NMR spektrumunda kimyasal kayma (ppm) değerleri göz önüne alınarak kopolimerin yapısı aydınlatılmıştır. NMR spektrumu dört tür bilgi verir: (i) Piklerin sayısı, moleküldeki değişik türdeki çekirdekleri belirtir. (ii) Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini ve onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağları ve atomları gösterir.

Proton NMR spektrumu incelendiğinde; kopolimerin çözücüsü olarak kullanılan dötero kloroform ($\text{CHCl}_3\text{-d}_1$) çözücüsüne ait olan kimyasal kayma bandı 7.26 ppm’de $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ ve 1.65 ppm’de su piki vermektedir [89].



CHCl₃-d₁ çözücüsü içinde 25±0.1 °C

54

Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; akrilamid(AAm) birimine ait karakteristik pikler; 1 ve 2 numaralar ile gösterilmiştir ve ana zincirdeki metilen ($-\text{CH}_2$) protonları 1.25-1.57 ppm arasında 2H olarak, metil ($-\text{CH}$) protonu 2.17 ppm arasında gözlenmektedir [95]. Akrilamide yapısında NH-CO birimine ait pik; 6.5 ppm de gözlenmiştir. Bunun yanısıra C-NH biriminden ve H bağından kaynaklanan 0.9ppm de zayıf şiddetde ancak geniş pik gözlenmiştir.

4.2. Halloysit Nanotüp Yüzeyinde Sentezlenen Polidopamin (HNT@Polidopamin) Karakterizasyonu ve Analizleri

Proje kapsamında sentezlenecek kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel biyoesinlenmiş doğası nedeni ile ‘çevre dostu nanoteknoloji’ çalışmalarına katkı sağlayacaktır. Üretilen nanojelin hasar meydana geldiğinde NIR ışık tetikleyicisi ile kendi kendini onarabiliyor olması ve bu onarımın tekrar tekrar gerçekleşebilmesi projenin özgün değerini artıracaktır. Yakın Kızılötesi (NIR) duyarlı polimer elde etmek için dopamin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi sonucu polidopamin kullanılacaktır. NIR lazer ışığı hasarlı malzemeye uygulandığında polidopamin sayesinde ışık enerjisi ısı enerjisine dönüştürülerek kendi kendini onarabilen (self-healing) polimer elde edilecektir.

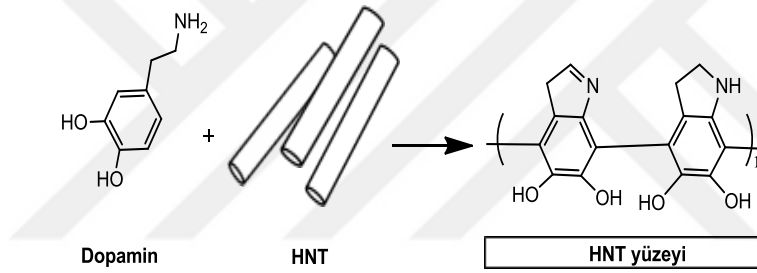
Nanokompozit hidrojel yapısı kil ve gelatin varlığında akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinin *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu tekniği ile sentezlenecek olup bu monomerlerin kullanıldığı kopolimerizasyona dayalı NIR duyarlı nanojel sistemine daha öncesinde literatürde rastlanmamıştır. Projede kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezi yapılırken yük transfer kompleksi (CTC) üzerinden yürüyecek akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerin kopolimerizasyonu yeni bir yöntem olması açısından özgün değer yaratmaktadır.

Fototermal terapi (PTT) ajanı olarak polidopamin gibi bir biyopolimer kullanımı malzemeye biyoyumluluk özelliği kazandırmaktadır. Kendi kendini onarabilme geri dönüşüme çok önemli bir alternatiftir [13]. Çünkü geri dönüşüm için lojistik maliyet harcanır, enerji tüketimi, üretilen ısı, karbon salınımı, iklime doğrudan ve dolaylı etkileri düşünüldüğünde hasarlı malzemenin uçlarını birleştirip kendi kendini onarabilme özelliği çevre için önemli bir kazançtır [2].

Kendini onarabilen malzemelerin geri dönüşüme sağlayacağı büyük katkı hem Avrupa Birliği çevre müktesebatında hem de ulusal mevzuatta yer alan Çevre ve İklim Eylemi, Atık Yönetimi ve Sıfır Atık politikaları ile doğrudan ilişkilidir. Avrupa Birliği uyum yasaları kapsamında Çevre Faslı'nda yer alan Sürdürülebilir Çevre, Döngüsel Ekonomi, Sıfır Atık, Karbon Ayak İzi Azaltma Direktifleri ile paraleldir. Bu çalışmanın endüstriyel ve akademik anlamda birçok çalışmaya ışık tutması ve literatüre bu anlamda önemli katkı sunması hedeflenmektedir.

4.2.1. HNT@Polidopamin'e ait Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri

Halloysit nanotüpün üzerinde Dopaminin polimerizasyonu sonucu oluşan malzemenin analizi için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır (Şekil 4.9). Halloysit Nanotüp (HNT), dopamin ve HNT@Polidopamin FTIR spektrumları Şekil 4.10 gösterilmektedir.

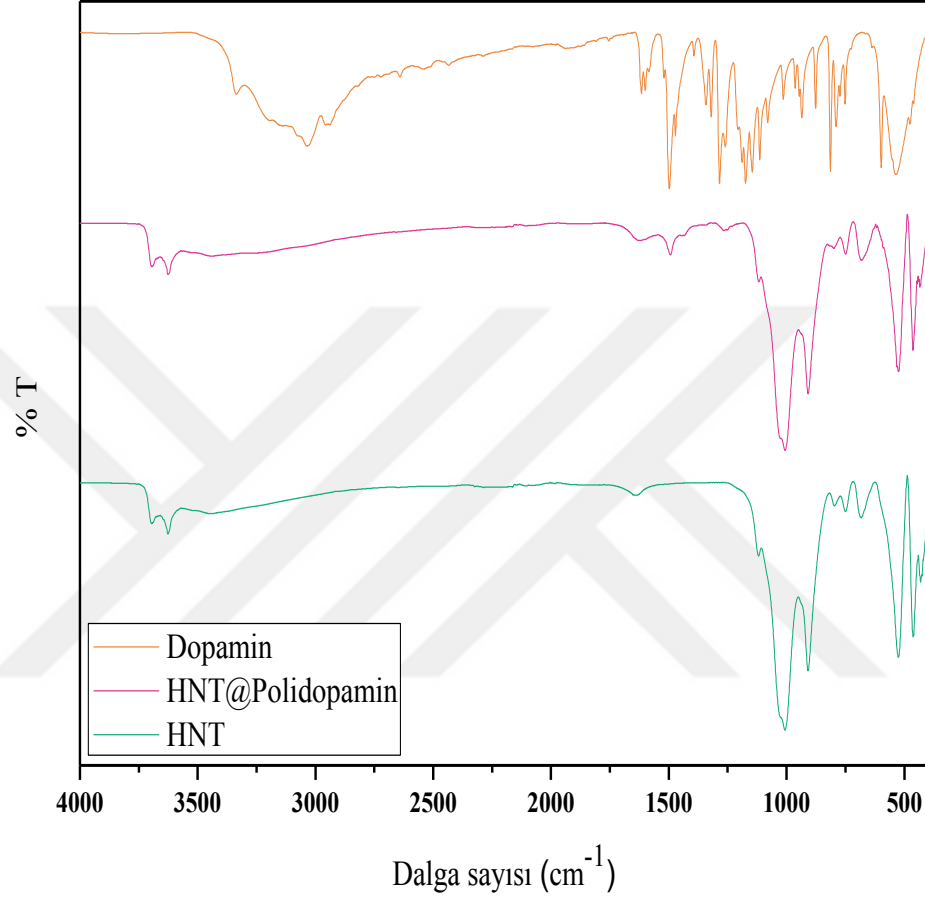


Şekil 4.9. Dopaminin, halloysit nanotüpleri üzerinde polimerizasyonunun şematik olarak gösterimi

Saf halloysite ait 3696 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlemlenmektedir. 3446 cm^{-1} 'de gözlenen pik halloysitin nem çekici özelliğinden dolayı yüzeyde veya tabakalar arasındaki sudan kaynaklanan -OH deformasyonu olarak açıklanmaktadır [23]. 1117 cm^{-1} ve 1006 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. 906 cm^{-1} Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir. Al-O-Si deformasyonuna ait bant ise 750 cm^{-1} görülmektedir [23].

Dopamine ait FTIR spektrumunda saf dopamin yapısındaki 3471 cm^{-1} -OH; 3336 cm^{-1} dalga boyunda -NH gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 3037 cm^{-1} ; -CH gerilmesi, 2939 cm^{-1} 'de gözlenen pik dopamin yapısındaki alifatik yapıda (-CH₂) titreşimlerinden

meydana gelmektedir. 1618 ve 1600 cm^{-1} konjuge alken C=C gerilmesi gözlenmiştir. 1501 cm^{-1} dalga sayısında; C=C iskelet gerilmesi izlenmiştir. 900-690 cm^{-1} arasında gözlenen şiddetli pikler C-H düzlem dışı eğilmeler olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.10. Halloysit Nanotüp (HNT), Dopamin ve HNT@Polidopamin'e ait

ATR-FTIR spektrumları

Halloysit Nanotüp yüzeyinde sentezlenmiş Polidopamine ait ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde; HNT'ye ait 3695 ve 3625 cm^{-1} Al-OH'dan gelen -OH pikleri gözlenmektedir. 3438 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen geniş bant polidopamin yapısındaki katekolün (cis-hidroksil) gruplarından kaynaklanmaktadır.

1626 cm^{-1} 'de gözlenen bant dopamin polimerizasyonu ile oluşan dopamin-kinon yapısındaki (C=C) aromatik halkayı göstermektedir. Dopamin yapısında yüksek miktarda katekol ve amin fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Alkali koşullar altında

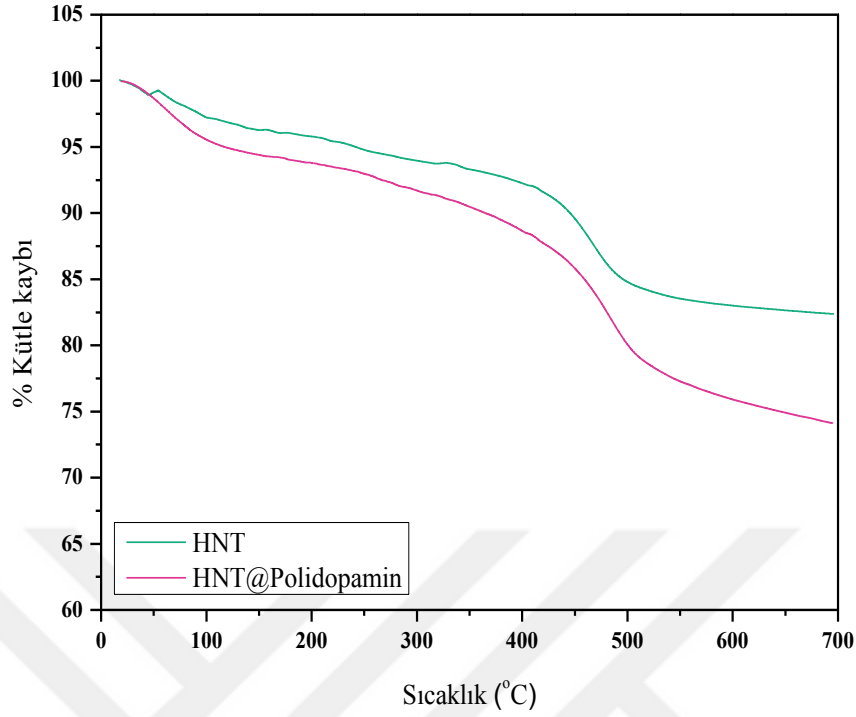
dopaminin katekol fonksiyonel grubu kendi kendine polimerleşerek malzeme yüzeylerinde ince filmler oluşturarak benzokinonana yükseltgenmektedir. 1492 cm^{-1} 'de aromatik halkadan kaynaklanan C=C gerilmesi HNT@Polidopamin yapısında bulunmaktadır. $1117\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ 'de HNT ye ait Si-O-Si pikleri yapıda bulunmaktadır. 907 cm^{-1} halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

Dopamin polimerizasyonuna ait karakteristik pikler; polidopamin sentezinin başarılı olarak gerçekleştirildiğini göstermektedir. Daha detaylı olarak aydınlatma amacıyla XPS çalışmaları ile aydınlatılacaktır.

4.2.2. HNT@Polidopamin Termal Analizi

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde Dopamin oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen HNT@Polidopamin malzemenin termal özelliklerinin ve HNT ile HNT@Polidopamin numunelerindeki kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik Analizde (TGA) ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analizde malzemenin kütlesi zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmektedir.

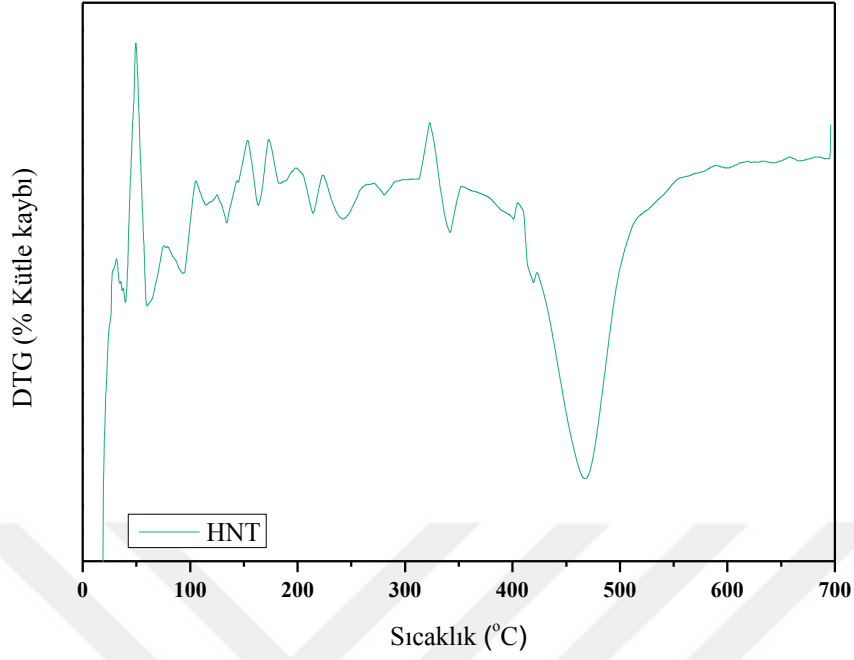
Saf Halloysit Nanotüp (HNT) için 150°C 'de kütle kaybı HNT tabakaları arasındaki suyun uzaklaştırılmasından ve HNT yüzeyinde su absorplanmasından dolayı oluşmaktadır. Halloysit Nanotüp (HNT), HNT@Polidopamin dolgu malzemesi ile kıyaslandığı zaman termal kararlılığı yüksek bir malzemedir, bu yüzden 400°C civarında bozunmaya başlamaktadır (Şekil 4.11) [111].



Şekil 4.11. HNT ve HNT@Polidopamine ait TGA termogramı

TGA eğrileri incelendiği zaman; HNT numunesinin kalan ağırlığının kütlece %82.2 olduğu ve HNT@Polidopamine numunesinin ise kalan ağırlığının kütlece %74.1 olduğu görülmektedir. HNT numune için ağırlık kaybı esas olarak adsorbe edilmiş su kaybına ve hidroksil dehidrasyonuna bağlanır (Şekil 4.11) [100].

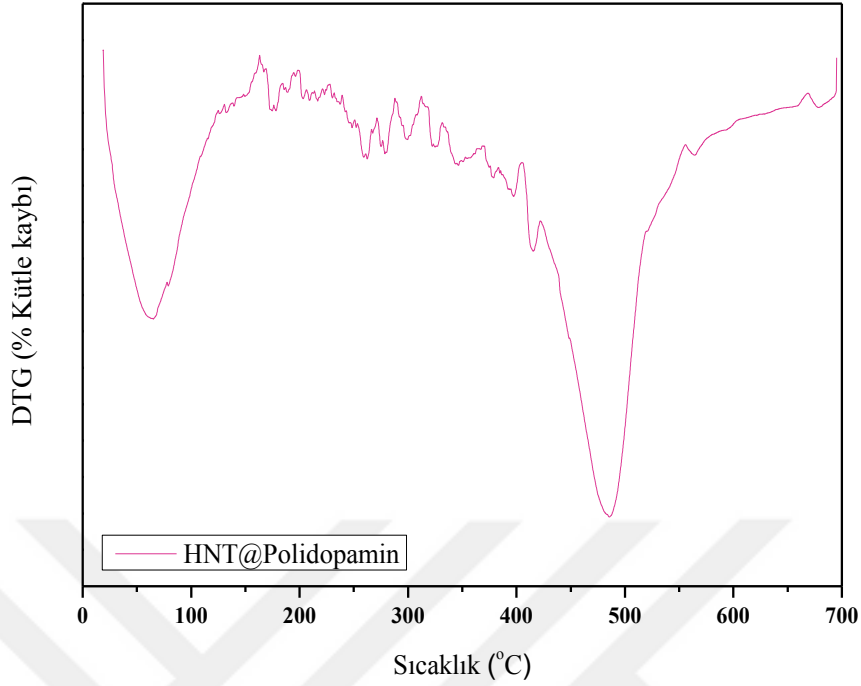
HNT için 450°C ile 550°C arasındaki kütle kaybı Al-OH gruplarının dehidroksilasyonu yani mineral yapısındaki bileşik suyunun uzaklaştırılmasından dolayı oluşmaktadır. HNT kil yapısındaki hidroksil bağı kopartılmaktadır ve bunun sonucunda -OH grupları ayrılmaktadır. HNT için 700°C sıcaklıkta %17.7 kütle kaybı mineral safsızlıklarından ötürüdür ve bir miktar alümina kaybı gözlenmektedir [111].



Şekil 4.12. HNT örneğine ait DTG termogramı

HNT numune için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C’de %3 kütle kaybı ölçülmüş ve yapıdan su çıkışı ile ilişkilendirilmiştir. HNT numunesi için TGA analizi incelendiği zaman 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 6’lık kütle kaybı meydana gelmiştir.

Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %15 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 700°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %17.7 olmuştur.



Şekil 4.13. HNT@Polidopamin örneğine ait DTG termogramı

HNT@Polidopamin örneğinin; TGA analizinde iki basamaklı bir bozunma gözlenmektedir. HNT@Polidopamin numunesi için TGA analizi incelendiği zaman 60°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. İlk bozunma basamağı; 60°C’de gözlenmiş ve %2.1 kütle kaybı ölçülmüştür. Bu, yapıdan su ve kolay buharlaşan türler olarak değerlendirilebilir. Termal analizin devamında 350°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 550°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %20 olduğu görülmektedir. Tüm termogram değerlendirildiğinde; 700 °C bozunma toplam kütle kaybı %25.8 olmuştur.

Derivative TGA türev eğrisinin pik noktası malzemenin maksimum bozunma sıcaklığını vermektedir [97]. HNT numunesi için 467°C sıcaklık değeri olan Halloysit Nanotüpün maksimum bozunma sıcaklığı aşağıda Şekil 4.12’de verilen Derivative TGA pik noktasından bulunmuştur. HNT@Polidopamin numunesi için ise maksimum bozunma sıcaklığı Şekil 4.13’te verildiği üzere 485°C sıcaklık değeridir [98].

Aşağıda Çizelge 4.3'te HNT ve HNT@Polidopamin numunelerinin sıcaklığa bağlı yüzde kütle kayıp değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.3. HNT ve HNT@Polidopamin numunelerin Termoanalitik Sonuçları

Sıcaklık (°C) - Kütle Kaybı (%)							
Örnek	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
HNT	3.0	4.3	6.1	7.8	15.0	17.0	17.7
HNT@Polidopamin	4.5	6.3	8.3	11.4	20.0	24.1	25.8

HNT@Polidopamin için suyun buharlaşması ve hidroksil dehidrasyonundan ayrı olarak HNT yüzeylerine tutulmuş Polidopaminin bozunması mevcuttur. Bu nedenle HNT@Polidopamin numunesinin kalan ağırlığı HNT kalıntısından daha azdır. HNT@Polidopamin örneği üzerinde Polidopamin miktarı kütlece %8.1 olarak TGA eğrilerinden hesaplanmaktadır. Bu kütle artışı Polidopamin'in Halloysit Nanotüpün yüzeyinde başarılı bir şekilde kaplanması ile oksidatif polimerizasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır [100].

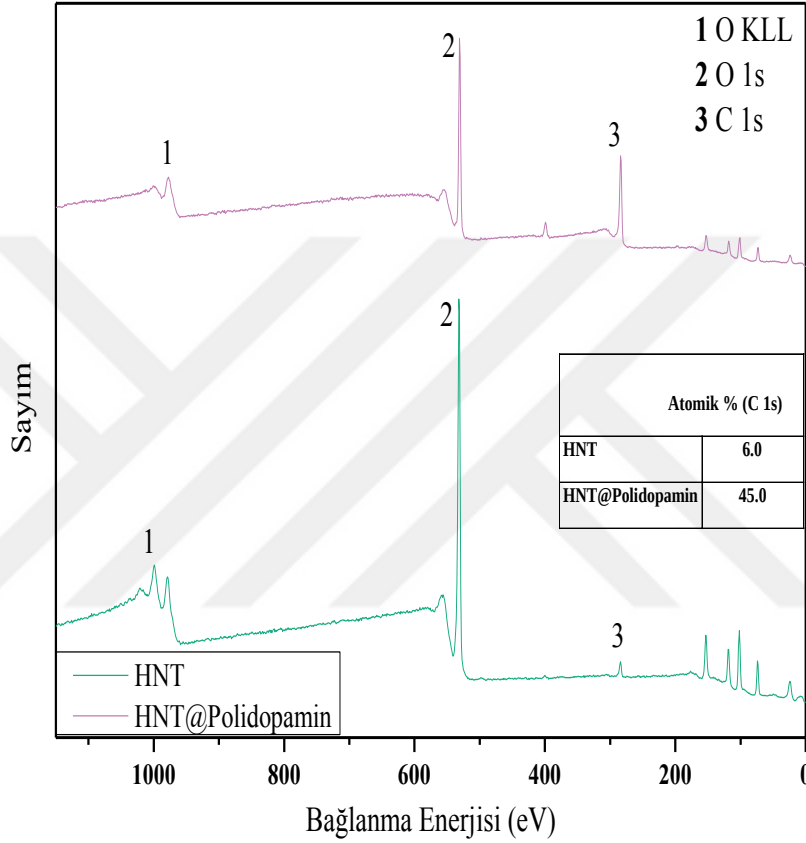
4.2.3. HNT@Polidopamin'e ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu sentezlenen HNT ve HNT@Polidopamin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, katı yüzeylerin kimyasal bağlanma ve elementel analizi hakkında bilgi sağlamak için kullanılan bir yöntemdir.

Bağlanma enerjisi ise yüzeydeki atomların, değerlikleri ve kimyasal yapıları hakkında bilgi vermek için yeterlidir. İç kabuklardan uyarılan elektronların kinetik enerjilerinden Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanıp spektrumlar elde edilebilir [97]. Bağlanma enerjisi, her elementin her bir elektronu için sabit bir değerdir ve bu sebeble o elementin belirlenmesinde kullanılabilir [99].

XPS spektrumu ile alüminyum (Al 2s ve Al 2p) ve silisyum (Si 2s ve Si 2p) varlığını izlemek ve alüminosilikat killerdeki bileşenlerle uyumu değerlendirebilmektedir [23].

HNT ve HNT@Polidopamin numunelerinin yapıları kısmi ve genel tarama yapılarak, oksidatif polimerizasyon ile birlikte değişim gözlenen silisyum (Si), alüminyum (Al), oksijen (O), karbon (C) ve azot (N) elementlerinin kimyasal bağlanma enerjileri ölçülerek oluşturulmuş grafikleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te değerlendirilmiştir.

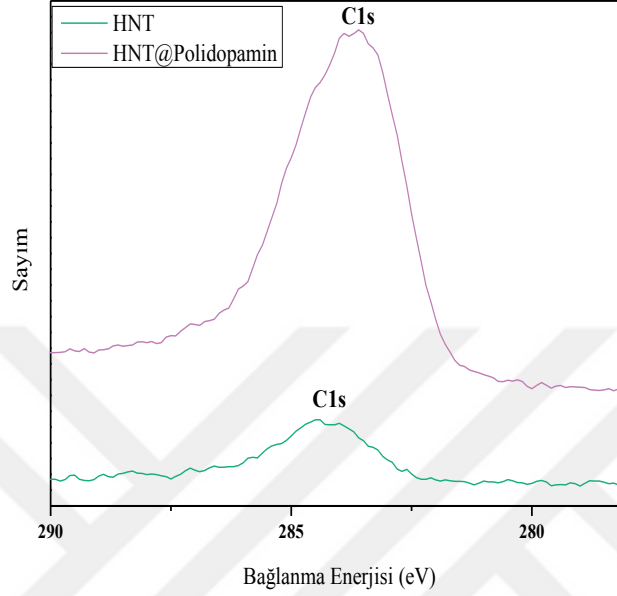


Şekil 4.14. HNT ve HNT@Polidopamin numuneye ait XPS genel taraması

HNT yüzeyinde polidopamin varlığını kanıtlamak için HNT ve HNT@Polidopamin numuneleri için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Azot (N) ve silisyum (Si) elementinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları incelenmiştir. HNT için XPS analizinde C1s pik değeri halloysit Nanotüpün safsızlıklarını veya atmosferdeki CO₂ den kaynaklandığını göstermektedir. 285 eV görülen C1s pikinin şiddeti HNT@Polidopamin yapısında artmıştır.

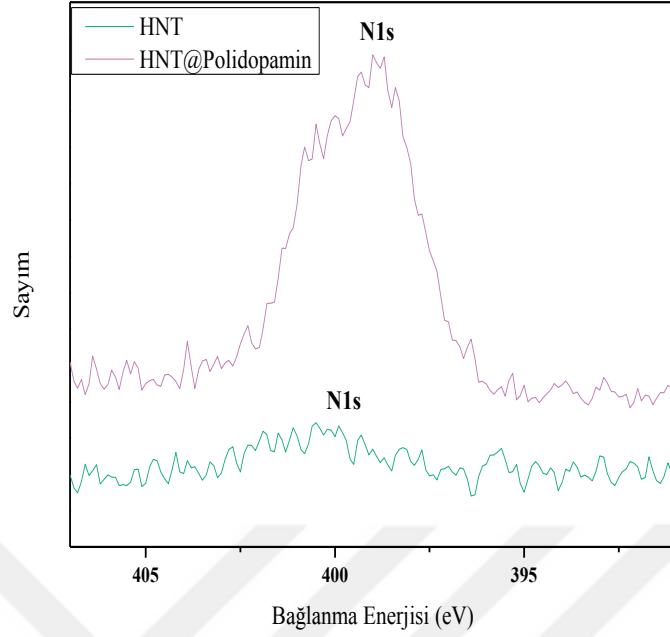
XPS spektrumları karşılaştırıldığında iki numune için pikler birinde daha güçlü birinde daha zayıf görülmektedir. HNT@Polidopamin % C içeriğine bakıldığında % 6 dan % 45

yükseldiği ve element içeriğinin önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Bunun sonucu polidopaminin HNT yüzeyine başarılı bir şekilde sarıldığı ispatlanmaktadır (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15).



Şekil 4.15. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin C1s piki için XPS taraması

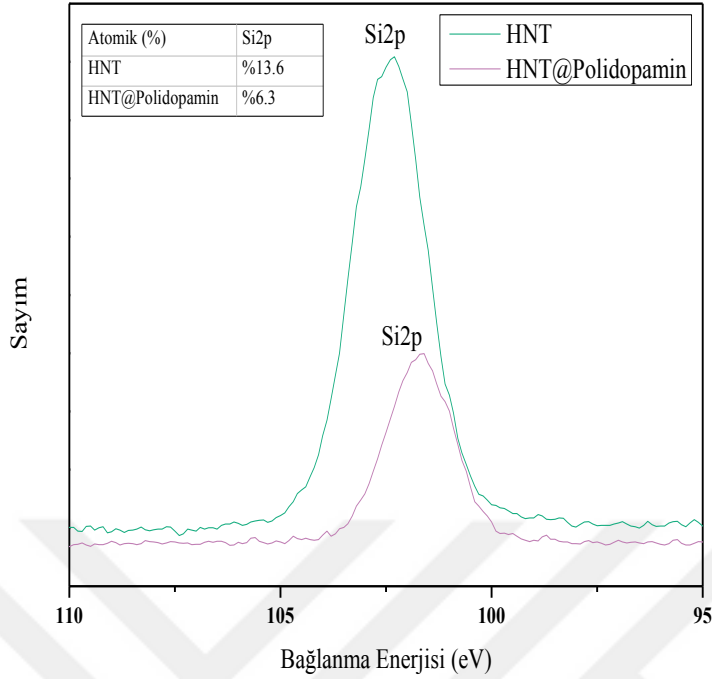
HNT@Polidopamin numunesi için XPS analizi incelendiğinde ve HNT numunesine ait XPS spektrumu ile karşılaştırıldığında 400,1 eV bağlanma enerjisinde yeni bir pik görünmektedir. Bu görünen yeni pik azot elementinin N1s atomuna atanır. Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları HNT@Polidopamin numunesinin azot pikinin HNT numunesinden daha güçlü hale geldiğini göstermektedir. HNT@Polidopamin numunesinde silisyum pikinin HNT numunesinden daha zayıf olduğu görülmektedir[4].



Şekil 4.16. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin N1s piki için XPS taraması

Halloysit Nanotüp (HNT) XPS genel tarama spektrumunda Şekil 4.14’de Si ve Al’a ait 2s ve 2p bantları 60-160 eV aralığında gözlenmektedir. Yaklaşık 530 eV’ta gözlenen O1s bandı HNT içerisindeki, Si-O ve Al-O bağlanmalarına karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1000 eV’ta gözlenen oksijene ait O KLL bantları Auger etkisinden kaynaklı O2p’yi gösterir [5].

HNT ve HNT@Polidopamin örneklerinin Si2p spektrumu incelendiğinde; HNT Si2p bağlanma enerjisi iken 102.3 eV; HNT@Polidopamin 101.6 eV olarak bulunmuştur. Saf HNT yapısındaki %13.6 silisyum oranı; HNT@Polidopaminde ise %6.3’e düşmüştür.



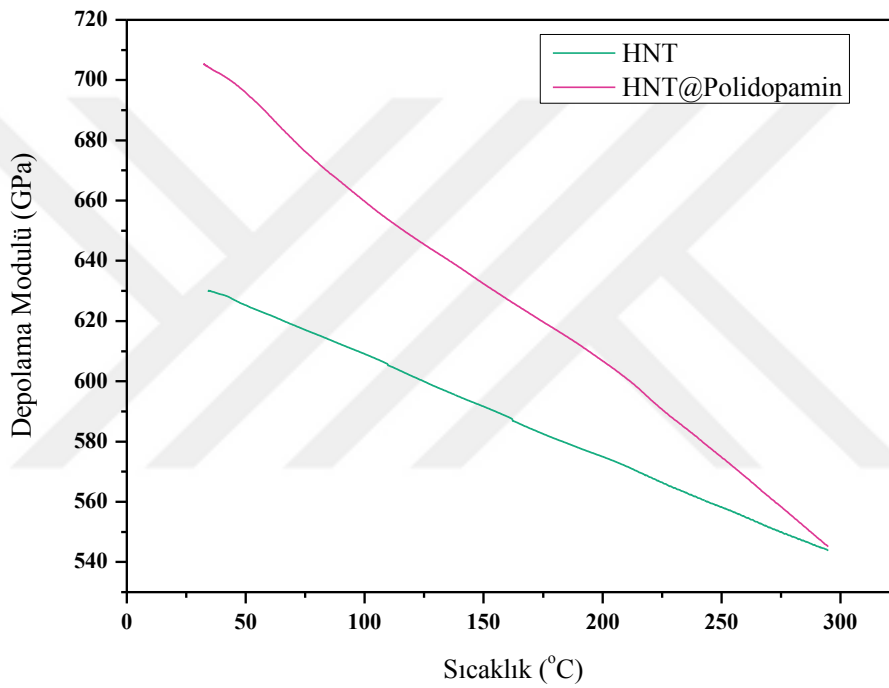
Şekil 4.17. HNT ve HNT@Polidopamin numunenin Si2p piki için XPS taraması

XPS yönteminde; X ışını yüzeydeki 10 nm’lik bölüme difüzlenerak yüzeye dair bilgiler vermektedir. HNT moleküllerinin duvar kalınlıkları ortalama 20 nm olarak bilinmektedir. XPS ölçümlerinde; HNT’ye ait Al-OH ve Si-OH gruplarının bulunduğu iç lümenlerdeki kimyasal kompozisyonun analizinde Al-OH ve Si-OH tabakalarındaki elementlerin bileşimi zor görünmektedir [10].

HNT molekülleri üzerine gelen X-ışını; HNT lümen iç yüzey ve kenarlarda bulunan Al-OH, Si-OH grupları ve dış yüzey kusurlarıyla etkileşmektedir. Yüzde kompozisyona bağlı olarak Al, Si ve O miktarlarında karşılaştırmak amacıyla literatürde Si/Al oranı kullanılarak değerlendirilme yapılmaktadır. Saf HNT yapısındaki element yüzdeleri ile hesaplanan Si/Al oranı 1.2 olarak bulunmuş olup bu ise halloysitin tipik olarak 2 tabakalı silikat yapısında olduğunu göstermektedir (Şekil 4.17) [11].

4.2.4. HNT@Polidopamin Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesine ait depolama modülü saf haldeki HNT kil malzemeden daha büyüktür (Şekil 4.18) Sıcaklık arttıkça depolama modülünde azalma gözlenmektedir. Bu durum termoplastik matrisli kompozitlerin tipik özelliği olan sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma eğilimini kanıtlamaktadır [107].

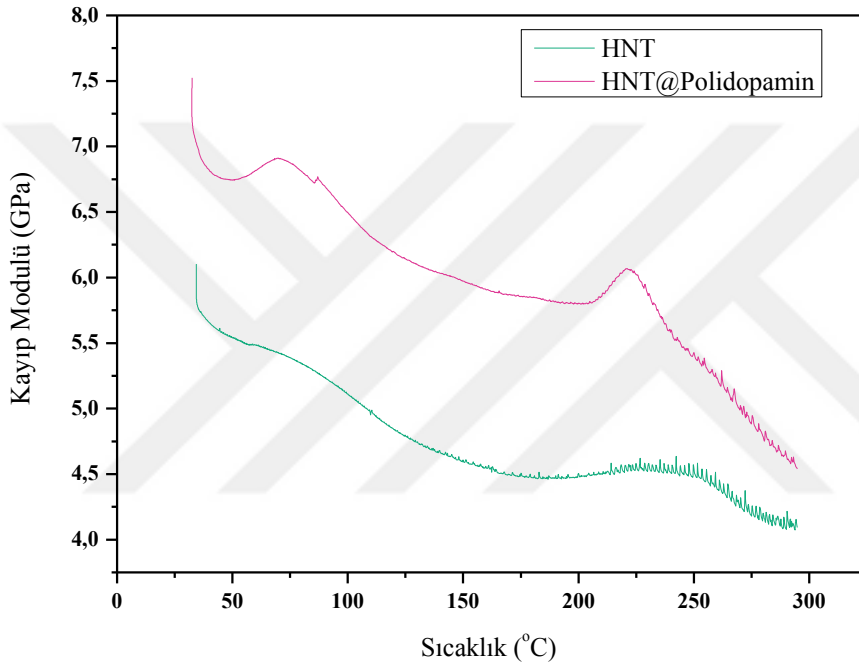


Şekil 4.18. HNT ve HNT@Polidopamin Depolama Modülü (SM)-Sıcaklık eğrileri

Polidopamin kaplı Halloysit Nanotüp (HNT@Polidopamin), işlem görmemiş HNT kil ile karşılaştırıldığında depolama modülünde belirgin bir artış gözlenmektedir. Polidopamin kaplı malzeme iyi dağılım göstermekte ve uyumlu bir arayüze sahip olmaktadır [108].

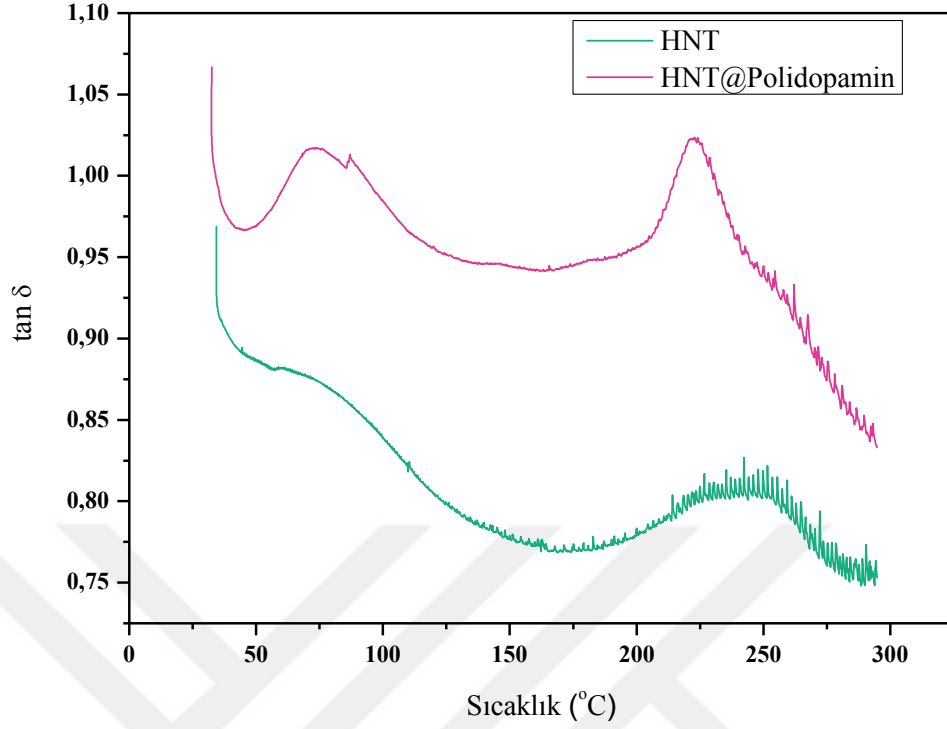
HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin enerjiyi depolama yeteneği yani depolama modülü saf haldeki Halloysit Nanotüp (HNT) ile karşılaştırıldığı zaman daha yüksek olduğu görülmektedir. HNT kili ve polidopamin arasında oluşan nanokil etkileşimi oluşması depolama modülünde artış göstermektedir.

Tüm sıcaklık aralığı boyunca kayıp modül eğrisinin tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık camlı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelmektedir. Şekil 4.19’da verilen Polidopamin kaplı HNT (HNT@Polidopamin) dolgu malzemesi, saf haldeki HNT kil malzeme ile karşılaştırıldığında camlı geçiş sıcaklığı (T_g) daha yüksektir [109]. Kayıp modülü HNT yüzeylerinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin viskoz davranışı hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 4.19. HNT ve HNT@Polidopamin Kayıp Modülü (LM)-Sıcaklık eğrileri

Halloysit Nanotüp (HNT) için Kayıp Modül-Sıcaklık (LM-T) grafiğine bakıldığında 80°C-100°C arasındaki sıcaklık geçiş aralığı adsorbe suların uzaklaştırılması ile ilgilidir (Şekil 4.19). Camlı geçiş sıcaklığı ve ısı geçişler hakkında elde edilen sonuçlar bize malzemenin dinamik mekanik yapısı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.20. HNT ve HNT@Polidopamin Tan δ -Sıcaklık eğrileri

Kayıp Modülün G'' , Depolama Modülüne G' bölünmesi ile elde edilen oran G''/G' değeri ile Tan Delta ($\tan \delta$) ifade edilmektedir. Yapısal değişimlerden fazla etkilenmesinden dolayı malzemeye ait camsı geçiş sıcaklığı $\tan \delta$ ile bulunabilir. Halloysit Nanotüp (HNT) ve Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile oluşan HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin pik maksimumlarının karşılaştırıldığı Tan δ -Sıcaklık eğrileri Şekil 4.20’de verilmektedir.

Kayıp faktörü yani $\tan \delta$ -Sıcaklık eğrileri değişim trendi kayıp modülüs ile aynı eğilim göstermektedir. Kayıp faktör değeri arayüz uyumluluğu ile önemli bir ilişkiye sahiptir. Yapısal değişimlerden fazlaca etkilenmesinden kaynaklı genellikle camsı geçiş sıcaklığının bulunmasında kullanılmaktadır.

Saf dopaminde alifatik yapıda ($-CH_2$) ve ($-NH_2$) gruplarının HNT kil yüzeyinde etkileşimi sonucu malzemenin elastik özelliğinde azalma beklenirken DMA analizi sonucunda HNT@Polidopamin dolgu maddesi saf Halloysit Nanotüp (HNT) ile kıyaslandığında elastik özellik için artış meydana gelmektedir [112]. HNT@Polidopamin için Dopamin birimlerinden kaynaklanan 75 °C de camsı geçiş

sıcaklığı gözlenmektedir. Tg geçişinin yanı sıra; 225 °C de halloysit nanotüpten daha yüksek bozunma göstermektedir.

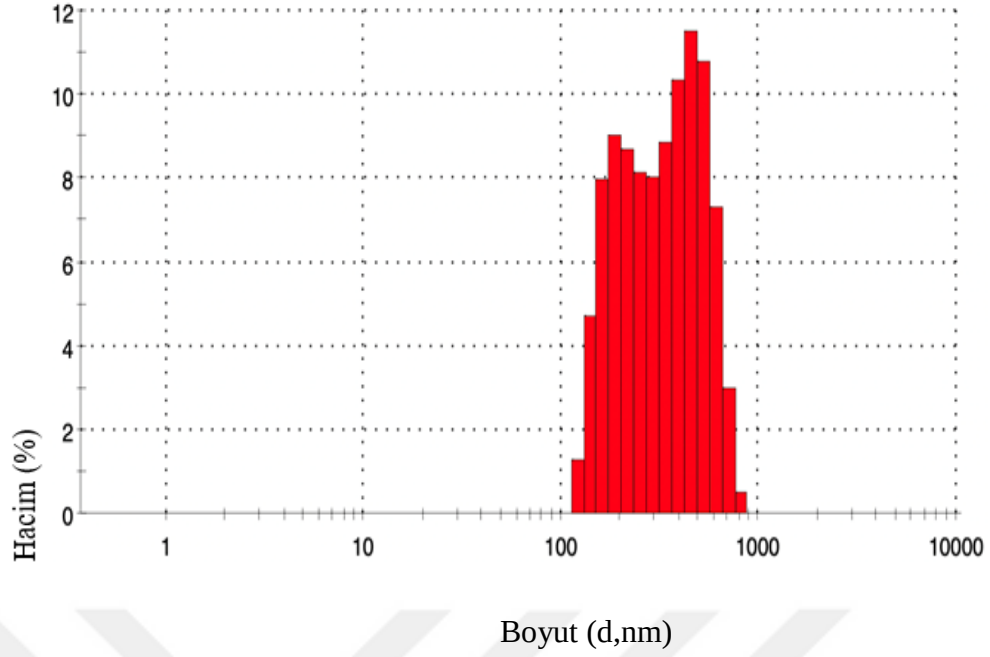
4.2.5. HNT ve HNT@Polidopamin'e ait Parçacık Boyutu ve Zeta-Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyelinin büyüklüğü parçacık kararlılığı hakkında bilgi sağlar, daha yüksek büyüklükteki potansiyeller artan elektrostatik itme ve dolayısıyla artan kararlılığı göstermektedir. Parçacık yüzeyi ve dağılma sıvısı arasında, parçacık yüzeyinden mesafeye göre değişen bir potansiyel mevcuttur - kayma düzlemindeki bu potansiyele “Zeta potansiyeli” denir [115].

Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Parçacıkların polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü ile değil, zeta potansiyel değerleri (+/- ζ mV) belirlenir. Elektrokinetik potansiyeli olarak da bilinen zeta potansiyeli, parçacık yüzeyindeki “etkili” elektrik yükünün ölçüsüdür ve kolloidal partiküllerinin yük kararlılığının miktarını belirtir.

Parçacık boyutu ve Zeta Potansiyeli grafikleri Malvern Instruments markalı cihaz kullanılarak boyut dağılımı ve Zeta potansiyel değeri Zetasizer cihazıyla ölçülmüştür. Halloysit Nanotüp (HNT) için Şekil 4.21’de verilen ve Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesi için Şekil 4.22’de verilen Zeta potansiyeli parçacık boyutu analizi yapılmıştır.

Zeta potansiyeli ölçümü Halloysit Nanotüplerin (HNT) boyutuna bakıldığında; 431.5 nm olarak bulunmuştur. Parçacıkların dağılımı indeksi (PDI); ise 0.638 olarak ölçülmüştür. Nanotüp üzerinde Dopamin polimerizasyonundan sonra oluşan; HNT@Polidopamin aynı yöntem ile ölçüldüğünde; boyut olarak 476.1 nm olarak ve daha eşit dağılıma sahip olarak bulunmuştur (PDI:0.462).

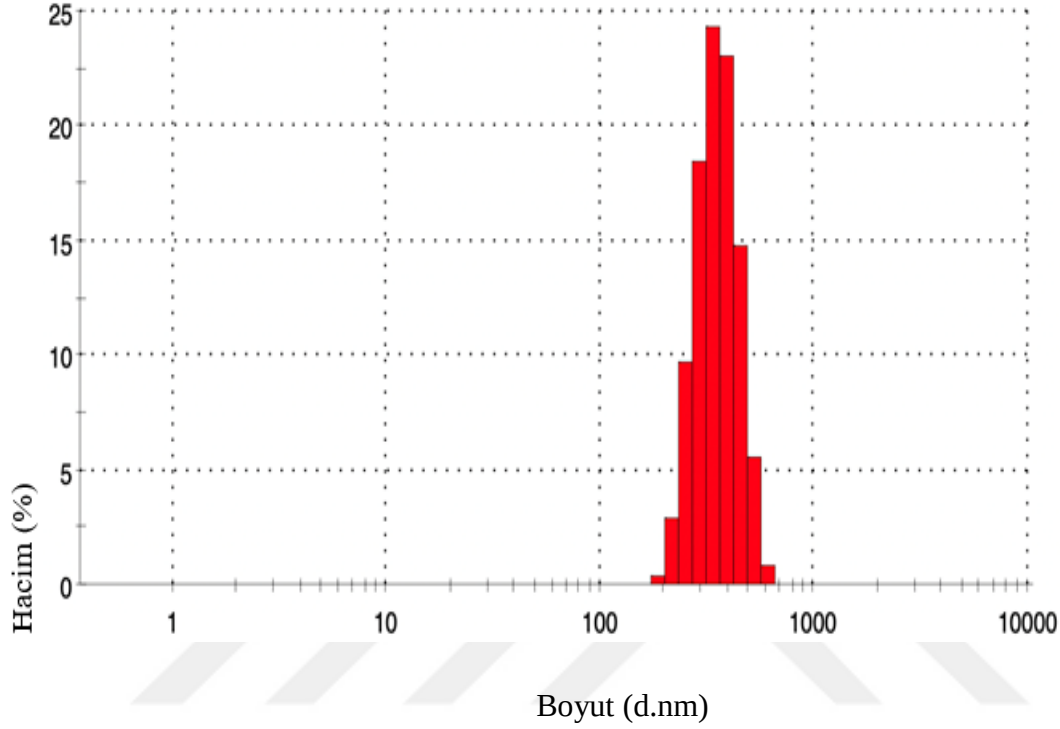


Şekil 4.21. Halloysit Nanotüplerin (HNT) Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları

Nanotüplerin negatif zeta potansiyellerinden kaynaklanan iyi dağılım, polimer matris içerisinde mekanik performansı ve boyutsal kararlılığı geliştirmek fırsat vermektedir. Zeta potansiyeli ölçümü Halloysit Nanotüplerin (HNT) ve Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin yük özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır [24].

Halloysit Nanotüplerin (HNT) ortalama boyutu 269.9 nm iken, HNT@Polidopamin malzemenin ortalama boyutu 337.7 nm'dir [24]. Boyuttaki artış aynı zamanda Polidopaminin HNT'lerin etrafına sarılmasından da kaynaklanmaktadır. HNT'lerin ve HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin yük özelliklerini belirlemek için zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. Polidopaminin amino grupları pozitif yüklüdür, Halloysit Nanotüplerin (HNT) ise negatif yüklüdür. Polidopamin ve HNT arasındaki elektrostatik etkileşimler Halloysit Nanotüplerin zeta potansiyeli değerini düşürmektedir [24]. Halloysit Nanotüplerin (HNT) ve HNT@Polidopamin ölçümlerde zeta potansiyel değeri sırasıyla -21.1 mV ve -25.0 mV olarak ölçülmüştür. Cao ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre HNT'lerin ve HNT@Polidopamin dağılımlarının zeta potansiyel değeri sırasıyla -19.0 mV ve -15.5 mV'dir. Bu, hem HNT'lerin hem de HNT@Polidopamin malzemenin suda iyi dağılma kabiliyetine sahip olduğunu ve HNT@Polidopamin dolgu malzemesi sayesinde sentezlenecek hidrojel sistemleri

güçlendirebileceğini göstermektedir [24]. Yüzey yükü partiküllerin topaklanmasını engellediği için, zeta potansiyelleri ± 30 mV üzerindeki nanopartiküllerin, süspansiyon içinde dağılmalarının kararlı olduğu gösterilmiştir.

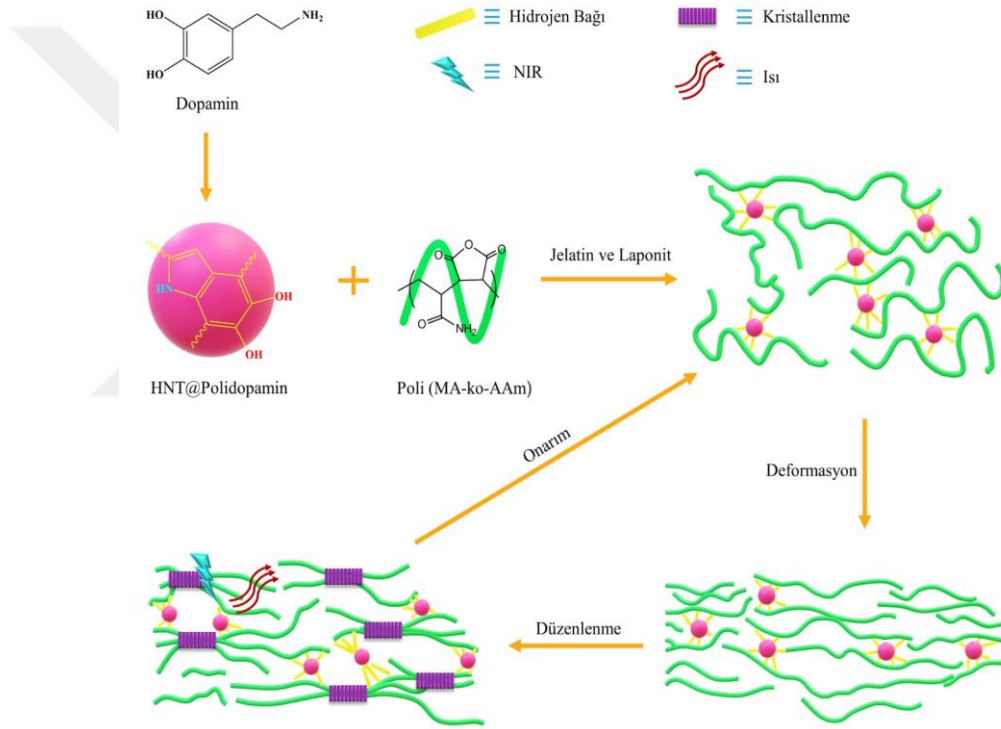


Şekil 4.22. HNT@Polidopamin Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları

4.3. Kendi Kendini Onarabilen Nanokompozit Hidrojel Sistemin Karakterizasyonu

Sentezlenecek kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemleri biyoesinlenerek kimyasal olarak tasarlanmıştır. Nanokompozit hidrojel yapısı HNT, gelatin ve Laponit RD kili varlığında akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinin *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu tekniği ile sentezlenecek olup bu monomerlerin kullanıldığı kopolimerizasyona dayalı Yakın Kızılötesi (NIR) duyarlı nanojel sistemine hazırlanmıştır.

Kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sentezi yapılırken yük transfer kompleksi (CTC) üzerinden yürüyerek akrilamid (AAM) ve maleik anhidrit (MA) monomerlerin kopolimerizasyonu sulu fazda gerçekleştirilerek yöntem açısından özgün değer yaratmaktadır. Fototermal terapi (PTT) ajanı olarak polidopamin gibi bir biyopolimer kullanımı malzemeye biyouyumluluk özelliği kazandırmaktadır. Üretilecek nanojelin hasar meydana geldiğinde NIR ışık tetikleyicisi ile kendi kendini onarabiliyor olması ve bu onarımın tekrar tekrar gerçekleşebilmesi çift çapraz bağ yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.23. NIR tetikleyici olarak kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel mekanizmasının şematik olarak gösterimi [116]

Yakın Kızılötesi (NIR) duyarlı polimer elde etmek için dopamin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi sonucu polidopamin kullanılacaktır. NIR lazer ışığı hasarlı malzemeye uygulandığında polidopamin sayesinde ışık enerjisi ısı enerjisine dönüştürülerek kendi kendini onarabilen (self-healing) polimer elde edilmiştir. Aşağıdaki tabloda hazırlanan hidrojel yapılarının kimyasal içerikleri verilmiştir (Şekil 4.23).

Nanokompozit hidrojel sistemler M1=0.2 gram, M2=0.4 gram, M3=0.6 gram ve M4=0.8 gram HNT@Polidopamin içeren 4 deney seti hazırlanarak farklı miktarlarda HNT@Polidopamin dolgu malzemesi eklenerek sentezlenmiştir. M5 kodlu sistemde; HNT@Polidopamin içermemektedir.

Çizelge 4.4. Hazırlanan nanokompozit hidrojellerin kimyasal kompozisyonları

Örnek	MA (g)	AAm (g)	Jelatin (g)	HNT@PDA (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	H ₂ O (mL)	Laponit RD (g)
M1:0.2 gram HNT@PDA	4.0	3.0	10	0.2	0.6	75	0.2
M2:0.4 gram HNT@PDA	4.0	3.0	10	0.4	0.6	75	0.2
M3:0.6 gram HNT@PDA	4.0	3.0	10	0.6	0.6	75	0.2
M4:0.8 gram HNT@PDA	4.0	3.0	10	0.8	0.6	75	0.2
M5:HNT@Polidopamin içermeyen	4.0	3.0	10	0	0.6	75	0.2

4.3.1. Nanokompozit Hidrojele ait ATR-FTIR Spektroskopisi

Laponit RD kili ve Jelatin varlığında Akrilamid (AAm) ve Maleik Anhidrit (MA) monomerlerinin *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile sentezlenen kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemin ATR-FTIR analizi yapılmıştır.

Nanokompozit hidrojel ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde; HNT@Polidopamin içermeyen yapı incelendiğinde; jelatin yapısını oluşturan biyomoleküllerin içindeki amino asit yapılarının amid bantları gözlenmektedir. Peptit bağlarından kaynaklanan amid bantları, farklı titreşim modlarını temsil eder. FTIR spektrumlarındaki jelatinin absorpsiyon bantları şu şekildedir: amid-I, C=O karbonil temsil eder ve COO⁻ gerilme bandı /hidrojen bağı çifti, amid-II temsil eder N-H gruplarının eğilme titreşimleri ve C-N gruplarının gerilme titreşimleri, Amid-III, C-N ve N-H gruplarının düzlemindeki titreşimlerle ilgilidir. 3288 cm⁻¹ de hidrojen bağı yapmış amid I yapısına ait -NH gerilme piki ve 1630 cm⁻¹de amid yapısının C=O karbonil fonksiyonel grubu görülmüştür. 1532 cm⁻¹'de ise amid II yapısına ait gerilme titreşimi; 1448 ve 1355 cm⁻¹

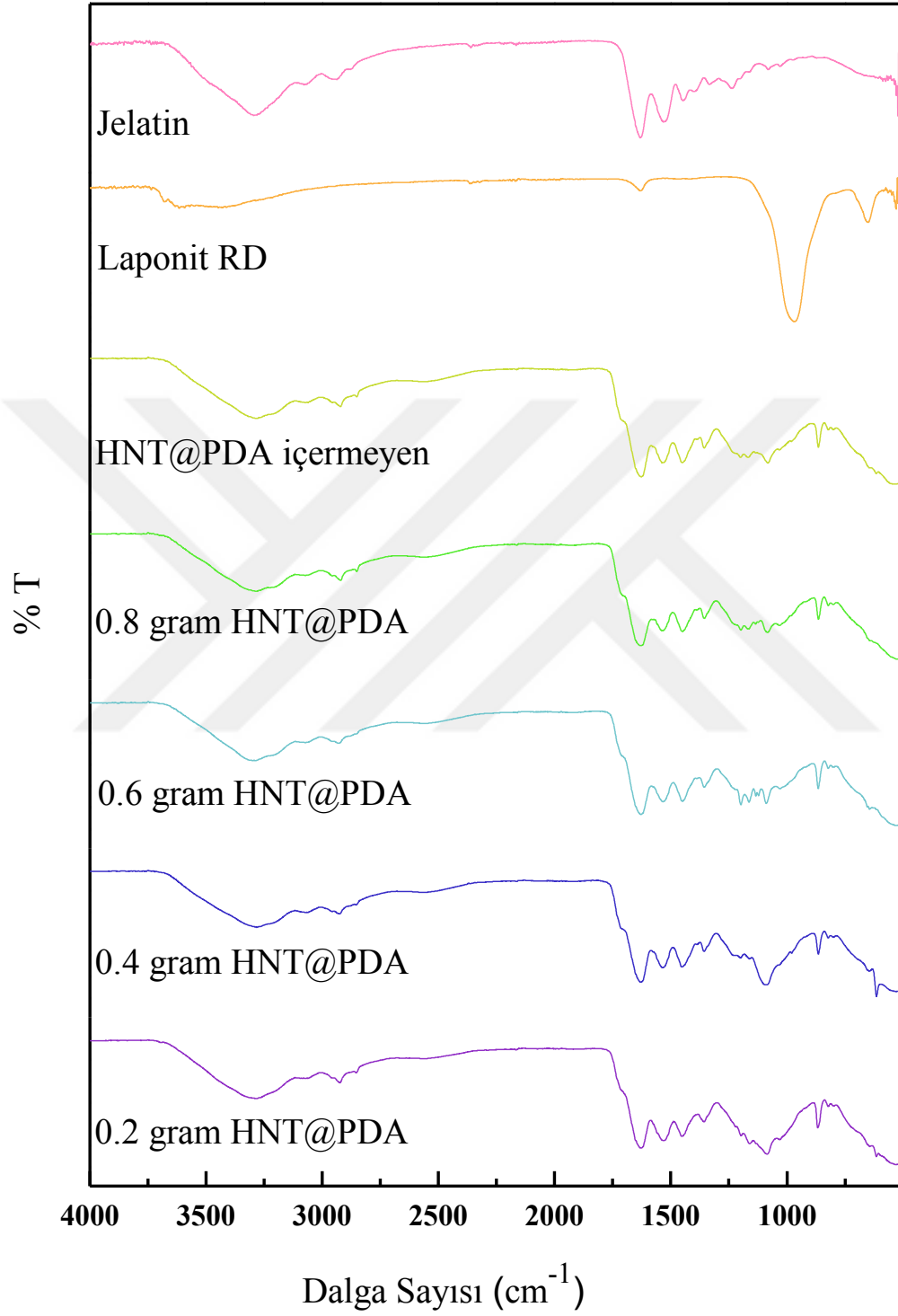
amid III yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilmeler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca jelatine ait 2919 cm^{-1} alifatik -CH gerilmesi görülmüştür. 550 cm^{-1} de görülen jelatine ait geniş C-O-C ait eterik bağlara atfedilebilir [117].

Laponit RD kilinin spesifik bantları literatürde incelendiğinde; 3443 cm^{-1} yüzeye adsorblanan H-O-H bandı, 1632 cm^{-1} de H-O-H eğilme gözlenmiştir. Kile ait karakteristik pik grubu; 467, 648 ve 1025 cm^{-1} pikleri sırasıyla; Si-O-Mg deformasyon piki; Mg-OH-Mg eğilme titreşimi ve Si-O gerilme titreşim pikleri görülmüştür.

HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel yapıların FTIR spektrumları miktara bağlı (0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 gram) HNT@Polidopamin olarak değerlendirildiğinde elde edilen bulgular: 3500 ve 3100 cm^{-1} arasındaki bölgede kopolimer, jelatin ve laponit RD yapısından kaynaklı amid titreşim modları ve onların hidrojen bağlı assosiyasyon olmuş pikleri yer alması nedeniyle tüm oranlarda çarpıcı değişiklikler gözlenmemiştir. 1630 cm^{-1} bölgesinde; amid yapıların karbonil titreşimlerine ait sinyaller HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel sistemlerinde yer almakla birlikte şiddeti ve yeri değişmemiştir. Laponit RD kilinden gelen ve 1025 , 648 ve 467 cm^{-1} dalga sayılarındaki titreşim bantları da yerlerini ve şiddetlerini korumuştur. HNT@Polidopamin aynı zamanda dopamin yapısından kaynaklanan amin ve amid yapıları da $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ kaynaklanan titreşim bantları da aynı bölgede çakışık durumda gözlenmektedir.

HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel sistemlerinde 1078 cm^{-1} Si-O-Si ve/veya Si-O gerilimlerinden kaynaklanan farklılık olarak izlenmiş; bu ise jel sistemi içerisinde bulunan kil yapıların üzerinde de reaksiyonların olması mekanizmasını düşündürmüştür. Buradaki kil gruplarının Si-OH birimlerinin üzerinden yürüyerek Si-O yapısına dönüştüğü FTIR spektrumunda izlenen pik ile desteklenmiştir (Şekil 4.23).

Kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sisteme ait ATR-FTIR spektrumlarına bakıldığında Maleik Anhidrit ve Akrilamide ait piklerin HNT@Polidopamin içeren ve içermeyen nanokompozitlerde korunduğu görülmektedir. Bu durum kopolimerin yapısının bozulmadan HNT@Polidopamin dolgu malzemesi ile uyum içinde nanokompozit hidrojel sistem oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca nanokompozit hidrojin ATR-FTIR spektrumlarında; 2920 cm^{-1} -CH₂ alifatik gerilmesi kopolimer ana zincire ait bantların varlığı korunmuştur.



Şekil 4.24. Nanokompozit hidrojel sistemlerine ait ATR-FTIR spektroskopisi

4.3.2. Nanokompozit Hidrojellerin Termal Gravimetrik Analizi (TGA)

Sentezlenen nanokompozit hidrojel sistemlerin termal özelliklerinin belirlenmesi için Termogravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. TGA ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analizde malzemenin kütlesi zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmektedir.

Şekil 4.25'te kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemlerine ait HNT@Polidopamin içeren (0.2, 0.4 0.6 ve 0.8 g) ve içermeyen nanokompozitlerin termogramları verilmiştir. HNT@Polidopamin içermeyen jel yapının termal karakterizasyonu yapıldığında; 2 ana basamakta bozunma gözlenmiştir. 100 °C civarında yapı içerisinde bulunan serbest suyun yapıdan uzaklaşması ile %1.20 lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. 1.ci basamak bozunma; 200-300 °C arasında gözlenmiş olup polimere ait yan dallar ve organik yapıların bozunması olarak değerlendirilmiştir (kütle kaybı %27.7). İkinci bozunma basamağını oluşturan en büyük kütle kaybı ise 300°C-500°C aralığında gözlenmektedir. Büyük bozunmanın sebebi polimer ana zincirindeki –C-H bağlarının bozunmasıyla ve yapıdaki maleik anhidrite ait halkaların parçalanmasıyla açıklanabilmektedir (% 67.9 Kütle kaybı). Bu yapıya ait; yarı ömür sıcaklığı (Th) 359 °C olarak belirlenmiştir. 700 °C' de yapının % 27.1'i bozunmadan kalmıştır.

0.2 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozite ait termogram incelendiğinde; genel yapısı HNT@Polidopamin içermeyen yapıya benzemektedir. Termogramdan; 100°C'de %1.16 kütle kaybı gözlenmiş ve yapıdan suyun uzaklaşması olarak yorumlanmıştır. HNT@Polidopamin içermeyen yapıya çok benzer iki adımlı bozunma gözlenmiş ve 200-300 °C ve 300-500°C aralığında; % 26.6 ve % 64.4 kütle kayıpları sırasıyla bulunmuştur. Bu yapıya ait; yarı ömür sıcaklığı (Th) 367 °C olarak belirlenmiştir. 700 °C' de yapının % 30.4 bozunmadan kalmıştır.

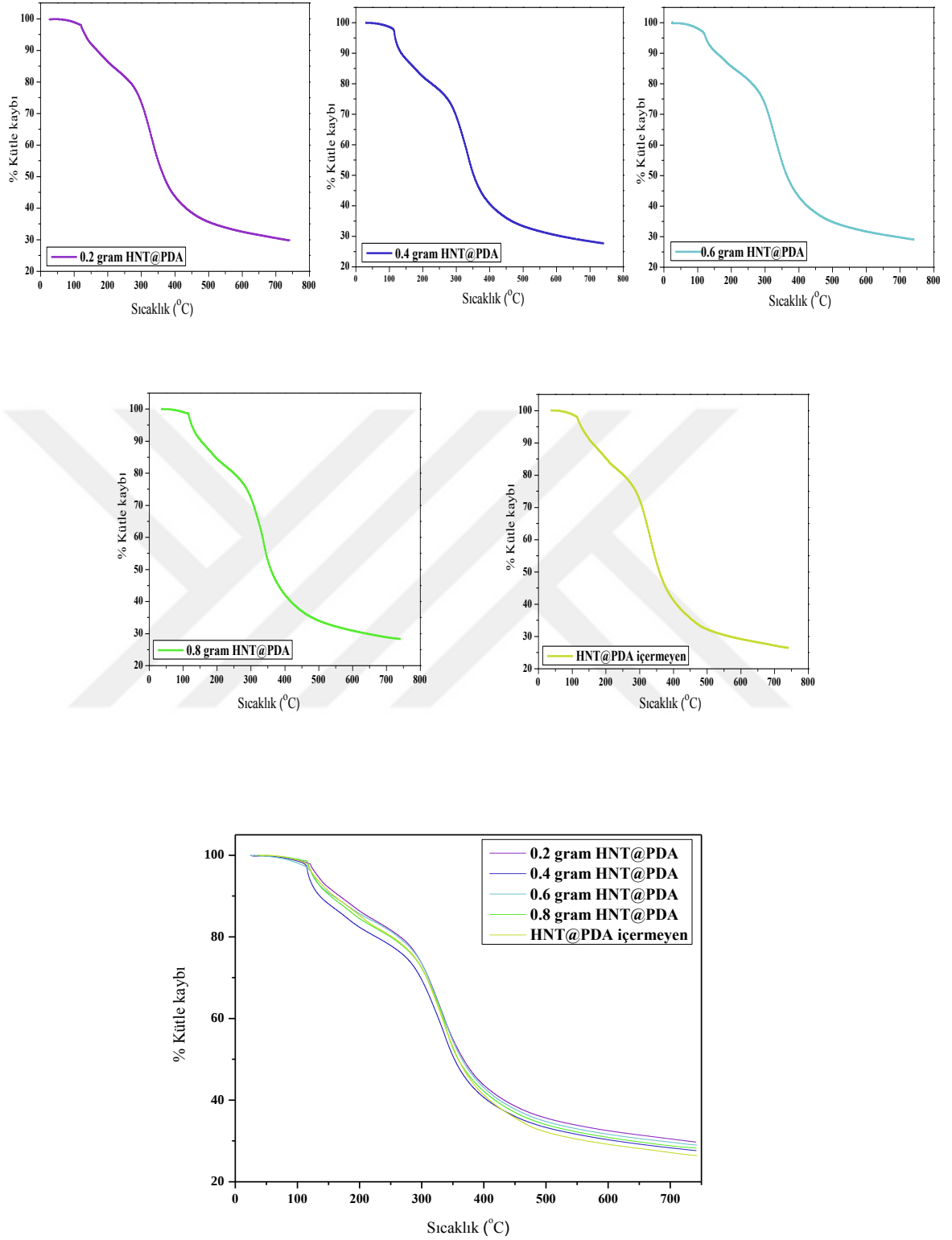
0.4 gram HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren nanojele ait ilk kütle kaybı 100°C'de gözlenmiştir ve %1.42 kütle kaybı ölçülmüştür. Kütlece %50 kütle kaybı ise 352°C sıcaklıkta yarı ömür sıcaklığı (Th) olarak gözlenmiştir. HNT@Polidopamin diğer yapılara benzer iki adımlı bozunma gözlenmiş ve 200-300 °C ve 300-500°C sıcaklık aralığında; % 30.6 ve % 66.7 kütle kayıpları sırasıyla bulunmuştur. 700 °C' de yapının % 28.3 bozunmadan kalmıştır.

TGA termogramı incelendiğinde 0.6 gram HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren nanokompozite ait ilk kütle kaybı 100°C’de gözlenmiştir ve %1.90 kütle kaybı ölçülmüştür. Kütlece %50 kütle kaybı ise 364°C sıcaklıkta yarı ömür sıcaklığı (Th) olarak gözlenmiştir. Ana bozunma adımları 200-300 °C ve 300-500°C sıcaklık aralığında; % 26.7 ve % 65.3 kütle kayıpları sırasıyla bulunmuştur.

En yüksek içeriğe sahip 0.8 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit jel sıcaklığa bağlı yüzde kütle kayıp değerleri TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C’de gözlenmiştir ve % 0.97 kütle kaybı ölçülmüştür. Kütlece %50 kütle kaybı ise 358°C sıcaklıkta yarı ömür sıcaklığı (Th) olarak gözlenmiştir. İki ana bozunmaya ait sıcaklık ve kütle kaybı değerleri 200-300 °C ve 300-500°C sıcaklık aralığında; % 27.7 ve % 66.1 sırasıyla bulunmuştur. 700 °C’ de yapının % 28.8 bozunmadan kalmıştır.

Termogramlar incelendiğinde; bozunmadan kalan minimum ~%28 lik kısım; kendi kendini onaran jel yapının sentezinde potasyum persülfat başlatıcısı kullanılması ve Laponite RD’nin yapıda bulunması nedeniyle inorganik yapının bozunmadan kalan kısmıdır.

Kopolimerin nanokompozitleri; HNT@Polidopamin içermeyen yapı ile karşılaştırıldığında yapıya giren HNT kil yapısı nedeni ile termal kararlılıkları artmıştır. Burada en yüksek dayanım 0.2 gram HNT@Polidopamin içeren yapı olarak değerlendirilmiştir. HNT@Polidopamin miktarı 0.2 gram, 0.4 gram, 0.6 gram ve 0.8 gram olarak değişen nanokompozitlerin termogramlarındaki termal davranışları birbirlerine yakın ve benzer bir eğilim göstermektedir [24].



Şekil 4.25. Nanokompozit hidrojel sistemlere ait TGA termogramları

Çizelge 4.5. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitler ve HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit için Termoanalitik Sonuçları

Sıcaklık (°C) - Kütle Kaybı (%)							
Nanokompozit hidrojel	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
0.2 gram HNT@PDA	1.16	13.7	26.6	43.6	64.4	65.5	69.6
0.4 gram HNT@PDA	1.42	17.7	30.6	40.6	66.7	69.2	71.7
0.6 gram HNT@PDA	1.90	14.4	26.7	43.0	65.3	68.4	70.3
0.8 gram HNT@PDA	0.97	15.5	27.7	42.1	66.1	69.2	71.2
HNT@Polidopamin içermeyen	1.20	17.75	27.7	41.2	67.9	70.9	72.9

TGA analizleri sonucunda; sentezlenen yapıların sıcaklıkla birlikte farklı bozunmalar göstermeyerek; kendini onarma mekanizması içerisinde bozunmadan çalışma potansiyelini göstermektedir. Şekil 4.11 de HNT ve HNT@Polidopamin yapısının termal özellikleri göz önüne alındığında; çapraz bağlı jel yapılarının içinde HNT@Polidopamin korunduğunu ve toplam bozunmaların max. % 3.3 olarak bulunmuştur.

4.3.3. Nanokompozit Hidrojele ait Dinamik Şişme Deneyleri

Denge şişmesine yaklaşım hızı, çözücü ilerleme hızı ve çözücünün absorpsiyon hızıyla birlikte tüm bunları kontrol altında tutan transport mekanizması, polimerlerin dinamik şişme özelliklerini oluşturur. Birim zaman içerisinde alınan çözücüyü ifade eden çözücü absorpsiyon hızı, polimerin denge şişme derecesiyle doğrudan ilişkilidir. Çapraz bağlanma oranının, ağ yapının, hidrofilisitenin ve fonksiyonel grupların iyonlaşma derecelerinin birer fonksiyonu olarak polimer örnekler içerisindeki denge su içerikleri ortaya çıkar [118].

Çapraz bağlara sahip ağ yapı polimerler, uygun çözücü ortamında, ağ yapı içerisine çözücünün girmesiyle şişme gösterir. Şişme belirli bir zaman geçtikten sonra hidrojel

yapıya giren ve çıkan çözücünün hızlarının eşit olduğu anda denge durumuna ulaşır ve en büyük şişme bu durumda görülür.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerleri karakterize edebilmek için şişme kinetiği incelenmelidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir. Şişme eğrileri, uygun çözücü içerisindeki polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulmaktadır. Hidrojellerin dinamik şişme testleri, miktarı belirlenmiş sulu çözelti içerisine hidrojel örnekleri daldırılarak bekletilirken belirli zaman aralıklarıyla sistematik olarak çözücü içerisinden çıkarılıp tartılma işlemine dayanır. Burada tartılma öncesinde hidrojel örnekleri üzerinde bulunan suyun hafifçe silinerek alınması oldukça önemlidir. Tartım sonuçları kontrol edilirken belirli zaman aralığından sonra sabit tartımlar alınmaya başlanır. Bu noktaya ulaşan hidrojel örnekleri denge durumuna ulaşmıştır ve en yüksek şişme değerini gösterdiğinden tartım sonlandırılır.

Polimerlerin kütlece yüzde şişmeleri, kuru haldeki ağırlıkları dikkate alınarak Eşitlik 1 hareketle hesaplanmaktadır. % Şişme (% S); aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında sismiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

$$\%S = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \dots \dots \dots \text{Eşitlik 1}$$

Çizelge 4.6. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin Şişme Deneyi Sonuçları

Zaman (Dakika) - Kütle (Gram)							
Nanokompozit hidrojel	0 (t)	5. dak	15. dak	30. dak	120. dak	300. dak	420. dak
M1=0.2 gram HNT@PDA	0,0566 g	0,0620 g	0,2257 g	0,2670 g	0,2616 g	0,2500 g	0,2457 g
M2=0.4 gram HNT@PDA	0,0797 g	0,0988 g	0,1115 g	0,1548 g	0,1593 g	0,1617 g	0,1684 g
M3=0.6 gram HNT@PDA	0,0591 g	0,0731 g	0,0935 g	0,1103 g	0,1265 g	0,1872 g	0,1976 g
M4=0.8 gram HNT@PDA	0,0884 g	0,1253 g	0,1270 g	0,1241 g	Çözünme oldu	Çözünme oldu	Çözünme oldu

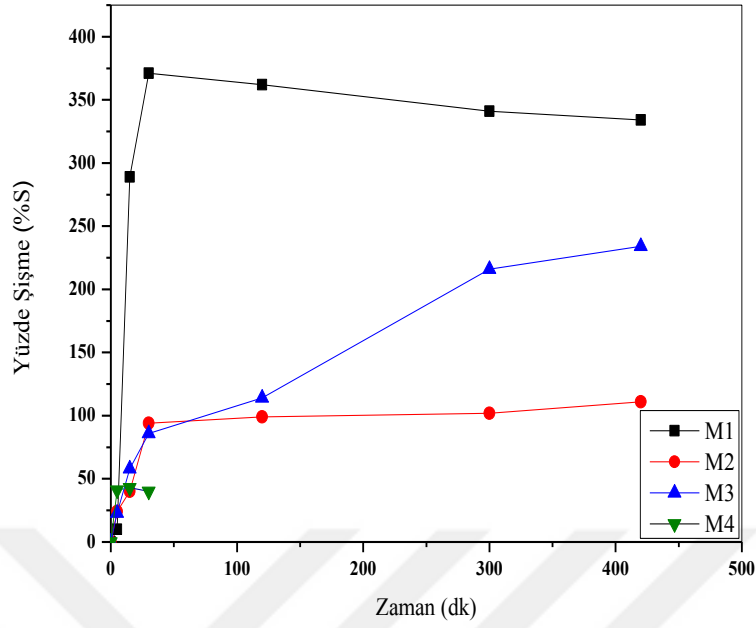
Nanokompozit hidrojel sistemler M1=0.2 gram, M2=0.4 gram, M3=0.6 gram ve M4=0.8 gram HNT@Polidopamin içeren 4 deney seti hazırlanarak farklı miktarlarda HNT@Polidopamin dolgu malzemesi eklenerek sentezlenmiştir. Bu kompozitlere ait şişme deneyleri yapılarak çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının incelenebilmesi için hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı hidrojel, hassas tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında sudan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir şişme (S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge şişme (S_d) değeri olarak adlandırılır. Oluşturulan şişme izotermi aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 4.7. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin %S değerlerinin

Zaman (Dakika) – Şişme Değeri Yüzdesi (%S)							
Nanokompozit hidrojel	0 (t)	5. dak	15. dak	30. dak	120. dak	300. dak	420. dak
M1=0.2 gram HNT@PDA	% 0	%10	%289	%371	%362	%341	%334
M2=0.4 gram HNT@PDA	%0	%24	%40	%94	%99	%102	%111
M3=0.6 gram HNT@PDA	%0	%23	%58	%86	%114	%216	%234
M4=0.8 gram HNT@PDA	%0	%41	%43	%40	Çözünme oldu	Çözünme oldu	Çözünme oldu

Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Çapraz bağlanma oranı, çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranıdır. Çapraz bağlanma oranının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapının içine girmesi demek olduğundan yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkıdır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara göre daha az şişerler. Çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engellemekte ve bunun sonucunda da hidrojin şişme oranı azalmaktadır.



Şekil 4.26. 0.2 gram (M1), 0.4 gram (M2) , 0.6 gram (M3) ve 0.8 gram (M4) HNT@Polidopamin Nanokompozit hidrojel sistemlere ait % şişme-zaman grafiği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği, DSİ;

$$DSİ = (W_d - W_0) / W_0 \dots\dots\dots \text{Eşitlik 2}$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlik 2’de W_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, W_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir.

Çizelge 4.8. HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren kendini onarabilen nanokompozitlerin Dengede Su İçeriği (DSİ) değerleri

	% DSİ
M1=0.2 gram HNT@PDA içeren nanokompozit hidrojel	78.4
M2=0.4 gram HNT@PDA içeren nanokompozit hidrojel	50.7
M3=0.6 gram HNT@PDA içeren nanokompozit hidrojel	70.0
M4=0.8 gram HNT@PDA içeren nanokompozit hidrojel	-

Nanokompozit jel sistemlerinin şişme yüzdeleri ve dengedeki su içerikleri değerlendirilğinde; HNT@Polidopamin içeriği en düşük olan sistemde çapraz bağlanma oranı en az olarak şişme değerine bağlı olarak yorumlanmıştır. Çapraz bağlanmanın az olmasının nedeni; polidopaminden kaynaklanan fonksiyonel -OH gruplarının çapraz bağlanmada az yer alması ile açıklanması mümkündür.

HNT@Polidopamin miktarı arttıkça; 0.8 gram içeren jel yapısında; artan halloysit nanotübü moleküllelerarasında oluşabilecek kimyasal ve/veya fiziksel çapraz bağlanmaya bocu etikleri nedeniyle belli bir derişimin üzerinde çözünme gerçekleşmiştir.

4.3.4. Kendi Kendini Onarım (Self-healing) Çalışmaları

Halloysit nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile modifiye edilmiş HNT@Polidopamin kullanılarak Laponit RD kili ve Gelatin varlığında akrilamid ve maleik anhidrit monomerleri ile *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyon tekniği ile nanokompozit hidrojel üretilmektedir.

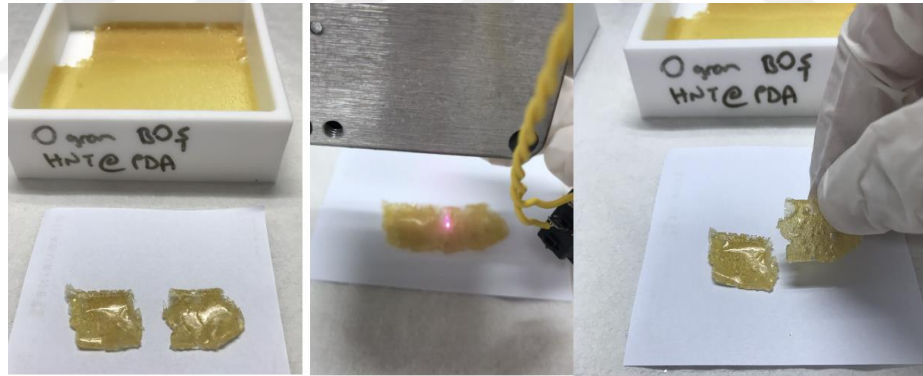
Yakın Kızılötesi (NIR) duyarlı jel hazırlamak için; kendi kendini onarım mekanizmasını tetikleyici uyaran NIR ışık kullanarak ışık enerjisini ısı enerjisine çevirecek fototermal katkılar ile reçeteler tasarlanmaktadır. NIR ışık tetikleyicisi ile tekrar tekrar kendini onarabilme kabiliyetine sahip nanokompozit hidrojel için 5 farklı deney seti hazırlanmıştır.

Yakın Infrared duyarlı kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojeller için dopamin varlığı ışık enerjisini ısı enerjisine çeviren fototransistör görevi üstlenmektedir. Laponit RD kili ve gelatin varlığında maleik anhidrit ve akrilamidin *in-situ* çözelti kopolimerizasyonu metodu ile sentezlenen nanokompozit hidrojel hem fiziksel çapraz bağlı hem de kimyasal çapraz bağlı yapısı sayesinde kendini onarım mekanizması bulundurmaktadır.



Şekil 4.27. 0.6 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojelin NIR ışık ile kendi kendini onarımı

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde sentezlenmiş Polidopamin (HNT@Polidopamin) dolgu malzemesini polimer matrise eklediğimiz zaman Yakın Kızılötesi (NIR) lazer ile tetiklenecek otonom olmayan kendi kendini onarım mekanizması çalışmaktadır. Kendi kendini onarım (self-healing) özelliği polimer malzemeye kazandırıldığında Yakın Kızılötesi (NIR) lazere tepki verebilen ve ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek hidrojen bağların açılıp soğuyunca kapanacağı içsel (intrinsik) kendini onarım mekanizması devreye girmektedir.



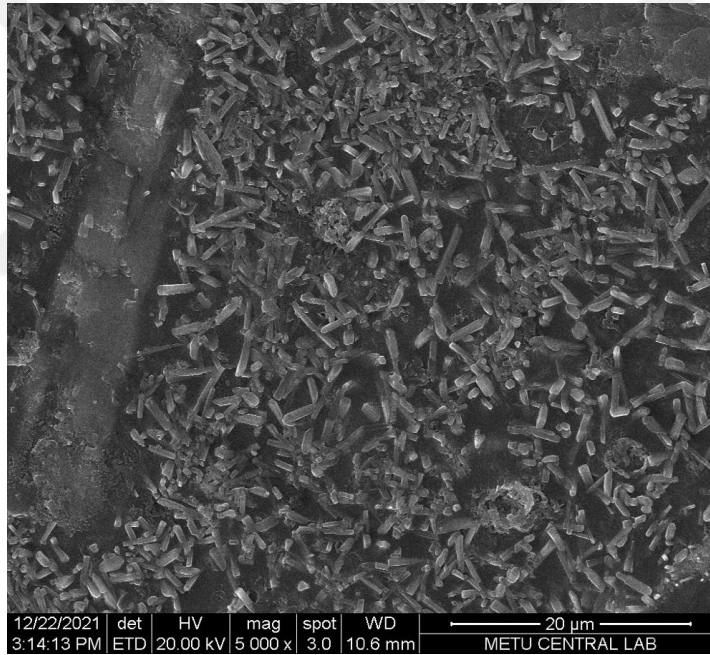
Şekil 4.28. HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit hidrojelin NIR ışık ile gerçekleşen başarısız onarım deneyi

HNT@Polidopamin içermeyen nanokompozit hidrojel NIR ışık ile muamele edildikten sonra kendi kendini onarım özelliği sergilememiştir. Bu da polidopamin varlığını kendi kendini onarım kabiliyeti açısından kanıtlamaktadır.

4.3.5. Nanokompozit Hidrojellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM) Elektron Mikroskopi Laboratuvarında Philips FEI Modeli Quanta 400F mikroskobu ile ölçüm yapılmıştır. Sentez yolu ile elde edilen nanokompozit malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimer karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir.

Hazırlanan çapraz bağlı nanokompozitlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde Yakın Infrared Işık ile (NIR) onarım gerçekleştiği haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.29 ile 4.32’de sunulmuştur. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.

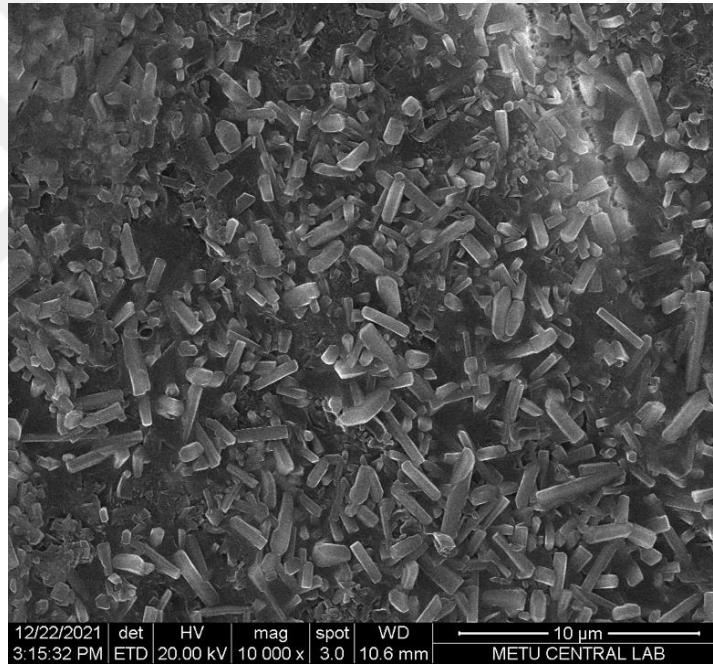


Şekil 4.29. 0.2 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı

Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerde mikrometre ölçeğinde gözenek ve içe doğru ilerleyen kanal ve boşluklar izlenmektedir. SEM görüntülerine dayalı olarak polidopamin kaplı Halloysit Nanotüplerin (HNT@Polidopamin) nanokompozit malzeme içerisinde nanotüp şekilleri net bir biçimde homojen dağılımı görülmektedir.

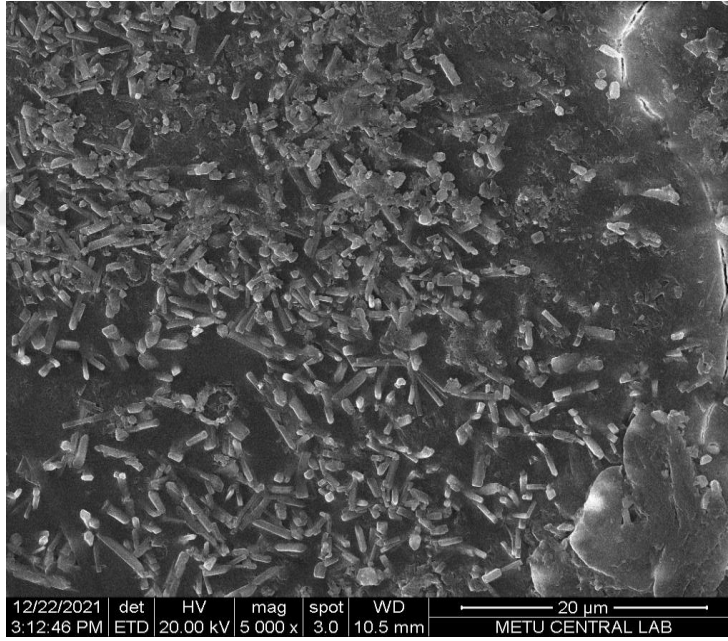
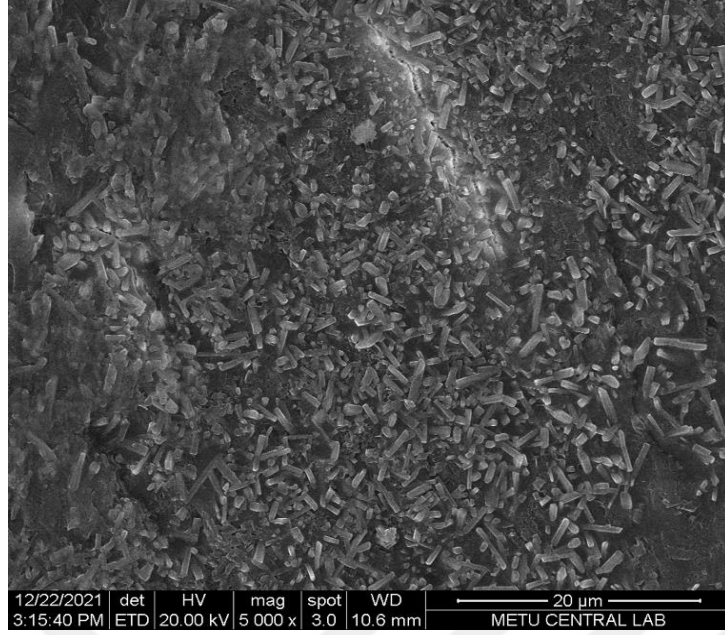
Yüksek yüzey negatif yüküne ve itme etkileşimine sahip Halloysit Nanotüpler (HNT), fototermal performansa sahip Polidopamini yüklemiş ve nanokompozit hidrojel sistem için hazırlamıştır. Halloysit Nanotüplerin yüzeyinde sentelenen dopamin polimerizasyonu HNT yüzeyleri etrafında Polidopamin katmanı oluşturmaktadır. Dopamin oksitlenmiş, polimerize olmuş ve polidopamine dönüşmüştür, çapraz bağlı polimer yapı oluşturmuştur.

Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel SEM ile karakterize edildiğinde HNT@Polidopamin malzemenin kenarları belirsiz ve pürüzlü yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. NIR ile muamele edilen nanokompozit malzeme içerisindeki polidopaminin fototermal özelliğe sahip olmasından dolayı ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek kendi kendini onarabilen yapı gözlenlenmiştir.

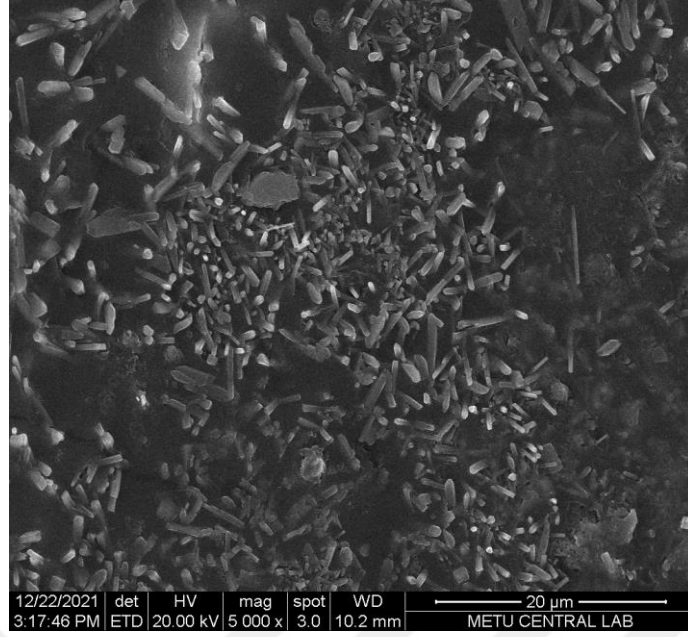


Şekil 4.30. 0.4 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı

Buna ek olarak iki parçaya kesilen nanokompozit hidrojel malzemenin Yakın Infrared (NIR) ışığa maruz kaldıktan sonra gerçekleşen kendi kendini onarımı SEM görüntülerindeki aydınlık beyaz bölgelerde görülen yeniden birleşme ile daha öncesinde yapılmış olan nitel gözlemi desteklemektedir.



Şekil 4.31. 0.6 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojinin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı



Şekil 4.32. 0.8 gram HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojelin NIR ışık ile gerçekleşen onarımı

Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel sistemlere ait SEM görüntüleri HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin Halloysit Nanotüpler üzerindeki Polidopamin katmanının bükülmesi yolu ile elde edildiğini göstermektedir. Halloysit Nanotüplerin içi tübüler boru yapısı gösterdiği görülmektedir.

5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Yakın Infrared (Near Infrared (NIR)) ışık ile tetiklenecek kendi kendini onarabilen (self-healing) nanokompozit hidrojel sistemlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda akrilamid (AAM) ve maleik anhidrit (MA) monomerlerinden eşmolar besleme yapılarak sulu fazda Yük Transfer Kompleksi (CTC) serbest radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile Poli(MA-ko-AAM) kopolimeri sentezlenmiştir. Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile HNT@Polidopamin dolgu maddesi elde edilmiştir.

Elde edilen HNT@Polidopamin dolgu maddesi kendi kendini onarabilme ajanı (self-healing agent) görevini üstlenmektedir. HNT@Polidopamin malzemesi suda iyi dispersiyon kabiliyeti ve uygun fototermal etki göstermektedir. Bu nedenle HNT@Polidopamin hidrojel matrisinde kolayca dağılmaktadır. Laponit RD kili ve jelatin varlığında farklı miktarlarda HNT@Polidopamin dolgu maddesi yani kendi kendini onarıcı ajan eklenerek *in-situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu metodu ile HNT@Polidopamin/Poli(MA-ko-AAM)-Jelatin- Laponit RD nanokompozit hidrojel sistem sentezleri, spektroskopik, termal ve yüzey özelliklerinin aydınlatılması için karakterizasyonları ve analizleri yapılmıştır.

Yakın Infrared (NIR) ışık duyarlı kendi kendini onarabilen kopolimer-kil nanokompozit hidrojel sistemler oluşturmak için farklı miktarlarda kendi kendini onarıcı ajan (self-healing agent) içeren fototermal katkılı sentez reçeteleri hazırlanmıştır. Yakın Kızılötesi (NIR) ışık tetikleyicisi ile kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemde Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin, sert bir ağ oluşturmak için polimer zincirlerinin çapraz bağlama ajanı (cross-linking agent) olarak görev yapmaktadır. Jelatin sayesinde Poli(MA-ko-AAM) hidrojeline şekil hafıza etkisi (Shape Memory Effect) kazandırmak amaçlanmıştır. Bu çalışma yumuşak aktüatör (soft actuator) malzemelerde ve kontrollü ilaç salım sistemleri gibi biyomedikal alanlarda büyük potansiyel gösteren çok işlevli nanokompozit hidrojeller oluşturmak için hızlı ve etkili bir strateji sunmaktadır.

Fonksiyonel gruplara sahip, biyouyumlu ve suda çözünebilen kopolimer yapıların geliştirilmesi için maleik anhidrit (MA) ve akrilamid (AAm) monomerleri seçilmiştir. Maleik anhidrit (MA) kuvvetli bir akseptör olduğu için elektron donör akrilamid (AAm) eşmolar olarak (1:1) oranında KPS başlatıcısı eşliğinde reaksiyon 60°C sıcaklıkta 4 saat sürede gerçekleştirilmiştir.

Maleik anhidrit kopolimerlerinin biyouyumlu olmaları, suda çözünebilmeleri, çoğunlukla iyi tanımlanmış olmaları, hidrofilik/ hidrofobik dengelerinin komonomer veya kopolimerdeki başka kimyasal reaksiyonlar sayesinde ayarlanabilmesi sebebiyle medikal ve farmasötikal uygulamaları sıklıkla tercih edilmektedir. Tüm bu özelliklere ek olarak sentezinin diğer sentezlere görece kolay, monomerlerinin ekonomik, maleik anhidrit halkası çok yönlüdür, ilaç, protein ve enzimler gibi çeşitli eşler ile uyumlu reaksiyon göstermesi maleik anhidrit kullanımı için pozitif etki yapmaktadır.

Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumunda; 3586 cm⁻¹ assosiye olan -OH ve 3418 cm⁻¹ assosiye olan -NH sinyalleri gözlenmiştir. Molekül içi veya moleküller arası Hidrojen bağlı amid ve MA yapılarına ait 3632-3418 cm⁻¹ geniş pikler yer almaktadır. Kopolimere ait pikler analiz edildiğinde; 3336 ve 3195 cm⁻¹ dalga boylarında amid gruplarının O=C-NH₂ amid grubu N-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2920 cm⁻¹ gözlenen pik, kopolimerin alifatik ana zincirine ait olarak değerlendirilmiştir. 2523 gözlenen geniş pik; C-N bağına ait gerilme titreşimi olarak akrilamid grupları ile ilişkilendirilmiştir. 1648 ve 1593 cm⁻¹ bandında amit grubuna ait karbonil -C=O gerilme titreşimi gözlenmiştir [74-87]. MA gruplarına ait 1174 cm⁻¹ de HC-O eğilme titreşimi olarak gözlenmiştir [78]. Maleik anhidrit halkasına ait eterik C-O-C gerilmeleri 1262, 1121 ve 1015 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir [69, 70]. ATR-FTIR spektrumunda; 1940 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenen pik; kopolimer içerisinde bir miktar monomerin polimerizasyona uğramadan kaldığını göstermektedir [73]. Persülfat başlatıcısına ait; 865 cm⁻¹ ait S-O gerilme bandı gözlenmiştir.

Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait TGA termogramı incelendiğinde majör bozunmaya başlama sıcaklığı 300°C'de başlamakta 400°C sıcaklığa kadar devam etmekte ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %62 olduğu görülmektedir. Son olarak 400°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 600°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %77.7 olmuştur. 700°C sıcaklıkta termal analiz tamamlandığında Poli(MA-ko-AAm) kopolimeri ağırlıkça %79.5 kütle kaybına

uğramıştır. Kopolimere ait DSC termogramı incelediğinde ilk endotermik geçiş kopolimere ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri T_{onset} ve T_{offset} sıcaklıklarının orta değeri kullanılarak $71.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de civarında polimerden su molekülün uzaklaşması nedeni ile zayıf bir geçiş izlenmiştir. Kopolimere ait ~ 250 ve $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ de küçük geçişler gözlenmiş ve bozunma piki olarak düşünülmüştür.

Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait Şekil 4.8'te kopolimerin yapısı, $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pikler dikkate alınarak yorumlanmıştır. Maleik anhidrit birimine ait iki protonun (2H) kimyasal kayması 4 ve 5 numara ile spektrum üzerinde verilmiş ve 3.49 ppm 'de görülmüştür [94]. Akrilamid ve maleik anhidrit kopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yer alan 3.49 ppm 'de görülen pik literatürde belirtildiği üzere 2H, -CH maleik birimi için karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu piki olarak tanımlanmaktadır [93-95]. MA anhidrit birimine ait -COOH birimlerine ait sinyaller 9 ppm den sonra gözlenmemesine rağmen; yakın komşuluk nedeni ile 1H -OH son grupları ve C-OCH son grup için 0.7 ppm 'de geniş pik gözlenmektedir.

Poli(MA-ko-AAm) kopolimerine ait DMA analizi incelendiğinde depolama modülü sıcaklık eğrisi değerlendirildiğinde (Şekil 4.5), polimerlere özgü gözlenen S curve gözlenmiştir. Yüksek elastik modülüs değerleri artan sıcaklık değerleri ile birlikte düşmektedir. Kopolimere ait SM eğrisine göre önemli ısı geçişlere baktığımızda T_g $71.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak izlenmiştir. Kopolimere ait kayıp modül (LM)-sıcaklık eğrisi değerlendirildiğinde ısı geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında görünen ilk zayıf geçiş polimerin yan dallarının hareketleri nedeni ile gözlenmektedir.

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen HNT@Polidopamin malzemenin ATR-FTIR spektrumunda; 1626 cm^{-1} 'de gözlenen bant dopamin polimerizasyonu ile oluşan dopamin-kinon yapısındaki (C=C) aromatik halkayı göstermektedir. Dopamin yapısında yüksek miktarda katekol ve amin fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Alkali koşullar altında dopaminin katekol fonksiyonel grubu kendi kendine polimerleşerek malzeme yüzeylerinde ince filmler oluşturarak benzokinonana yükseltgenmektedir. 1492 cm^{-1} 'de aromatik halkadan kaynaklanan C=C gerilmesi HNT@Polidopamin yapısında bulunmaktadır. $1117\text{-}1007$

de HNT ye ait Si-O-Si pikleri yapıda bulunmaktadır. 907 cm^{-1} halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

Halloysit Nanotüp (HNT) yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu yoluyla sentezlenen HNT@Polidopamin malzemenin termal özelliklerinin ve HNT ile HNT@Polidopamin numunelerindeki ağırlık kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. HNT için 450°C ile 550°C arasındaki kütle kaybı Al-OH gruplarının dehidroksilasyonu yani mineral yapısındaki bileşik suyunun uzaklaştırılmasından dolayı oluşmaktadır. HNT kil yapısındaki hidroksil bağı kopartılmaktadır ve bunun sonucunda -OH grupları ayrılmaktadır. TGA eğrileri incelendiği zaman; HNT numunesinin kalan ağırlığının kütlece %82.2 olduğu ve HNT@Polidopamin numunesinin ise kalan ağırlığının kütlece %74.1 olduğu görülmektedir. HNT numune için ağırlık kaybı esas olarak adsorbe edilmiş su kaybına ve hidroksil dehidrasyonuna bağlanır (Şekil 4.13)

HNT@Polidopamin için suyun buharlaşması ve hidroksil dehidrasyonundan ayrı olarak HNT yüzeylerine tutulmuş Polidopaminin bozunması mevcuttur. Bu nedenle HNT@Polidopamin numunesinin kalan ağırlığı HNT kalıntısından daha azdır. HNT@Polidopamin numunesindeki Polidopamin miktarı kütlece %8.1 olarak TGA eğrilerinden hesaplanmaktadır. Bu da Polidopamin'in Halloysit Nanotüpün yüzeyinde başarılı bir şekilde sarıldığını doğrulamaktadır.

HNT yüzeyinde polidopamin varlığını kanıtlamak için HNT ve HNT@Polidopamin numuneleri için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Azot (N) ve silisyum (Si) elementinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları incelenmiştir. HNT@Polidopamin numunesine ait XPS analizi incelendiğinde karbon (C1s) seviyesindeki ciddi artış dopaminin HNT yüzeyinde polimerizasyona uğradığını kanıtlamaktadır. Saf dopaminde alifatik yapıda (-CH₂) ve (NH₂) gruplarının HNT kil yüzeyinde etkileşimi sonucu malzemenin elastik özelliğinde azalma beklenirken HNT için XPS analizinde C1s pik değeri halloysit Nanotüpün safsızlıklarını veya atmosferdeki CO₂ den kaynaklandığını göstermektedir. 285 eV görülen C1s pikinin şiddeti HNT@Polidopamin yapısında artmıştır.

Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin DMA analizine ait depolama modülü saf haldeki HNT kil malzemedan daha büyüktür (Şekil 4.18) Sıcaklık arttıkça depolama modülüsünde azalma gözlenmektedir. Bu durum termoplastik matrisli kompozitlerin tipik özelliği olan sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülüsünde azalma eğilimini kanıtlamaktadır.

Halloysit Nanotüp yüzeyinde dopamin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen HNT@Polidopamin dolgu malzemesi için Zeta potansiyeli ölçümü Halloysit Nanotüplerin (HNT) boyutuna bakıldığında; 431.5 nm olarak bulunmuştur. Parçaçıkların dağılımı indeksi (PDI); ise 0.638 olarak ölçülmüştür. Nanotüp üzerinde Dopamin polimerizasyonundan sonra oluşan; HNT@Polidopamin aynı yöntem ile ölçüldüğünde; boyut olarak 476.1 nm olarak ve daha eşit dağılıma sahip olarak bulunmuştur (PDI:0.462). Halloysit Nanotüplerin (HNT) ortalama boyutu 269.9 nm iken, HNT@Polidopamin malzemenin ortalama boyutu 337.7 nm'dir [24]. Boyuttaki artış aynı zamanda Polidopaminin HNT'lerin etrafına sarılmasından da kaynaklanmaktadır. HNT'lerin ve HNT@Polidopamin dolgu malzemesinin yük özelliklerini belirlemek için zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. Polidopaminin amino grupları pozitif yüklüdür, Halloysit Nanotüplerin (HNT) ise negatif yüklüdür. Polidopamin ve HNT arasındaki elektrostatik etkileşimler Halloysit Nanotüplerin zeta potansiyeli değerini düşürmektedir [24]. Halloysit Nanotüplerin (HNT) ve HNT@Polidopamin ölçümlerde zeta potansiyel değeri sırasıyla -21.1 mV ve -25.0 mV olarak ölçülmüştür.

Yakın Kızılötesi (NIR) duyarlı polimer elde etmek için HNT yüzeyinde dopamin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi sonucu HNT@Polidopamin dolgu malzemesi kullanılmıştır. NIR lazer ışığı hasarlı malzemeye uygulandığında polidopamin sayesinde ışık enerjisi ısı enerjisine dönüştürülerek kendi kendini onarabilen (self-healing) polimer elde edilmiştir. Yakın Infrared duyarlı kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel için dopamin varlığı ışık enerjisini ısı enerjisine çeviren fototransistör görevi üstlenmektedir. Laponit RD kil ve Jelatin varlığında maleik anhidrit ve akrilamidin *in-situ* çözelti kopolimerizasyonu metodu ile sentezlenen nanokompozit hidrojel hem fiziksel çapraz bağlı hem de kimyasal çapraz bağlı yapısı sayesinde kendini onarım mekanizması bulundurmaktadır.

Nanokompozit hidrojel ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde; HNT@Polidopamin içermeyen yapı incelendiğinde; Jelatin yapısını oluşturan biyomlekülleriçindeki amino asit yapılarının amid bantları gözlenmektedir. Peptit bağlarından kaynaklanan amid bantları, farklı titreşim modlarını temsil eder. FTIR spektrumlarındaki jelatinin absorpsiyon bantları şu şekildedir: amid-I, C=O karbonil temsil eder ve COO⁻ gerilme bandı /hidrojen bağı çifti, amid-II temsil eder N-H gruplarının eğilme titreşimleri ve C-N gruplarının gerilme titreşimleri, Amid-III, C-N ve N-H gruplarının düzlemindeki titreşimlerle ilgilidir. 3288 cm⁻¹ de hidrojen bağı yapmış amid I yapısına ait -NH gerilme piki ve 1630 cm⁻¹de amid yapısının C=O karbonil fonksiyonel grubu görülmüştür. 1532 cm⁻¹'de ise amid II yapısına ait gerilme titreşimi; 1448 ve 1355 cm⁻¹ amid III yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilmeler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca jelatine ait 2919 cm⁻¹alifatik -CH gerilmesi görülmüştür. 550 cm⁻¹ de görülen jelatine ait geniş C-O-C ait eterik bağlara atfedilebilir.

Kopolimer ve HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren nanokompozit hidrojel sisteme ait TGA analizinde Şekil 4.25'te kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemlerine ait HNT@Polidopamin içeren (0.2, 0.4 0.6 ve 0.8 g) ve içermeyen nanokompozitlerin termogramları verilmiştir. HNT@Polidopamin içermeyen jel yapının termal karakterizasyonu yapıldığında; 2 ana basamakta bozunma gözlenmiştir. 100 °C civarında yapı içerisinde bulanık serbest suyun yapıdan uzaklaşması ile %1.20 lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. 1.ci basamak bozunma; 200-300 °C arasında gözlenmiş olup polimere ait yan dallar ve organik yapıların bozunması olarak değerlendirilmiştir (kütle kaybı %27.7). İkinci bozunma basamağını oluşturan en büyük kütle kaybı ise 300°C-500°C aralığında gözlenmektedir. Büyük bozunmanın sebebi polimer ana zincirindeki -C-H bağlarının bozunmasıyla ve yapıdaki maleik anhidrite ait halkaların parçalanmasıyla açıklanabilmektedir (% 67.9 Kütle kaybı). Bu yapıya ait; yarı ömür sıcaklığı (Th) 359 °C olarak belirlenmiştir. 700 °C' de yapının % 27.1'i bozunmadan kalmıştır. Termogramlar incelendiğinde; bozunmadan kalan minimum ~%28 lik kısım; kendi kendini onaran jel yapının sentezinde potasyum persülfat başlatıcısı kullanılması ve Laponite RD'nin yapıda bulunması nedeniyle inorganik yapının bozunmadan kalan kısmıdır. Kopolimerin nanokompozitleri; HNT@Polidopamin içermeyen yapı ile karşılaştırıldığında yapıya giren HNT kil yapısı nedeni ile termal kararlılıkları artmıştır. Burada en yüksek dayanım 0.2 gram HNT@Polidopamin içeren yapı olarak değerlendirilmiştir. HNT@Polidopamin miktarı 0.2 gram, 0.4 gram, 0.6 gram ve 0.8

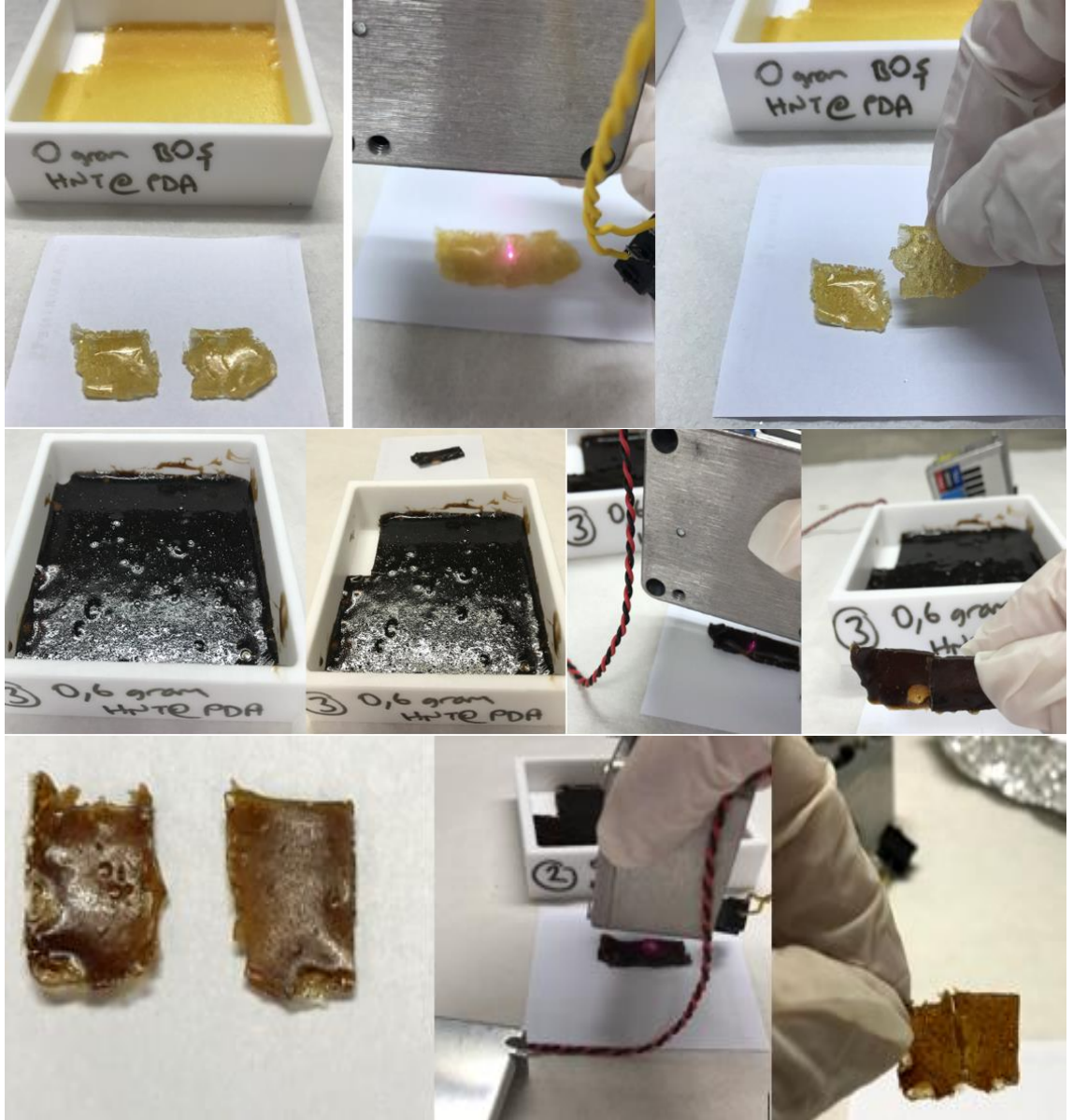
gram olarak değişen nanokompozitlerin termogramlarındaki termal davranışları birbirlerine yakın ve benzer bir eğilim göstermektedir.

Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin (0.2 gram, 0.4 gram, 0.6 gram ve 0.8 gram) dolgu malzemesi içeren nanokompozit hidrojel sistemlere ait termogramlardan elde edilen veriler birbirlerine oldukça yakın çıkmıştır. Bu durum alifatik zincirlerin uzunluklarının birbirlerine yakın olmasından kaynaklanmıştır. Yapıya HNT@Polidopamin dolgu malzemesi katılmasıyla birlikte yüksek termal kararlılık sağlanmıştır. Bununla birlikte HNT@Polidopamin dolgu malzemesi içeren nanokompozitlerin termogramlarındaki termal davranışlar birbirlerine yakın ve benzer bir eğilim göstermiştir.

Nanokompozit hidrojel sistemlerinin şişme yüzdeleri ve dengedeki su içerikleri değerlendirilmediinde; HNT@Polidopamin içeriği en düşük olan sistemde çapraz bağlanma oranı en az olarak şişme değerine bağlı olarak yorumlanmıştır. Çapraz bağlanmanın az olmasının nedeni; polidopaminden kaynaklanan fonksiyonel -OH gruplarının çapraz bağlanmada az yer alması ile açıklanması mümkündür. HNT@Polidopamin miktarı arttıa; 0.8 gram içeren jel yapısında; artan halloysit nanotb molekkller arasında oluşabilecek kimyasal ve/veya fiziksel çapraz bağlanmaya bocuu etkileri nedeniyle belli bir derişimin üzerinde nme gerçekleşmiştir.

Hazırlanan apraz bağlı nanokompozitlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde Yakın Infrared Işık ile (NIR) onarım gerçekleştiği haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir. Farklı miktarlarda HNT@Polidopamin içeren nanokompozit hidrojel SEM ile karakterize edildiğinde HNT@Polidopamin malzemenin kenarları belirsiz ve pürüzlü yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. NIR ile muamele edilen nanokompozit malzeme içerisindeki polidopaminin fototermal özelliğe sahip olmasından dolayı ışık enerjisini ısı enerjisine çevirerek kendi kendini onarabilen yapı gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenmiş kendi kendini onarabilen nanokompozit hidrojel biyoesinlenmiş doğası nedeni ile ‘çevre dostu nanoteknoloji’ çalışmalarına katkı sağlayacaktır. Sentezlenen nanokompozit hidrojel hasar meydana geldiğinde NIR ışık tetikleyicisi ile kendi kendini onarabilme (self-healing) kabiliyetine sahiptir. Kendi kendini onarımı tekrar tekrar gerçekleşebilmesi bu çalışmanın önemini artırmaktadır. Tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu yapılan kendini onarabilen nanokompozit hidrojel sistemin biyomedikal ve akıllı mühendislik alanında potansiyel bir biyomalzeme olabileceğine karar verilmiştir.



Şekil 4.33. Nanokompozit hidrojinin NIR ışık ile kendi kendini onarımı

6. KAYNAKLAR

- [1] N. Karak, Dynamics of Advanced Sustainable Nanomaterials and their Related Nanocomposites at the Bio-Nano Interface. Chapter 10- Sustainable Nanostructural Materials for Shape Memory, Self-Healing, and Self-Cleaning Applications, S. Thakur (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 235-250, **2019**.
- [2] V. Mittal, Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, S.J. Picken and S.D. Mookhoek (Eds.), Vol. 12, Wiley-VCH, Almany, 261-277, **2010**.
- [3] Y.C. KE, P. Stroeve, Polymer layered Silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [4] V.K. Thakur, M.R. Kessler, Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A Review, Polymer, 69 (**2015**) 369-383.
- [5] K.R. Reddy, A. El-Zein, D.W. Airey, Self-healing polymers: Synthesis methods and applications, Nano-Structures & Nano-Objects, 23 (**2020**) 100500.
- [6] M. Jouyandeh, F. Tikhani, N. Hampp, Highly curable self-healing vitrimer-like cellulose-modified halloysite nanotube/epoxy nanocomposite coatings, Chemical Engineering Journal, 396 (**2020**) 125196.
- [7] X. Wang, J. Zhao, Improved Self-Healing of Polyethylene/Carbon Black Nanocomposites by Their Shape Memory Effect, The Journal of Physical Chemistry, 117 (**2013**) 1467-1474.
- [8] C.I. Idumah, Recent advancements in self-healing polymers, polymer blends, and nanocomposites, Polymers and Polymer Composites, (**2020**) 1-13.
- [9] L. Guadagno, L. Vertuccio, C. Naddeo, Self-healing epoxy nanocomposites via reversible hydrogen bonding, Composites Part B: Engineering, 157 (**2019**) 1-13.
- [10] S. Kongparakul, S. Kornprasert, P. Suriya, Self-healing hybrid nanocomposite anticorrosive coating from epoxy/modified nanosilica/perfluorooctyl triethoxysilane, Progress in Organic Coatings, 104 (**2017**) 173-179.
- [11] S.R. White, et al. Autonomic healing of polymer composites, Nature, 409 (**2001**) 794-797.

- [12] S. Xu, B. Zhao, M. Raza, Shape Memory and Self-Healing Nanocomposites with POSS–POSS Interactions and Quadruple Hydrogen Bonds, *Applied Polymer Materials*, **(2020)** 3327-3338.
- [13] J.K. Pandey, H. Takagi, Self-Healing Potential of Green Nanocomposites from Crystalline Cellulose, *International Journal of Modern Physics B*, 25 **(2011)** 4216-4219.
- [14] Y. Chen, A.M. Kushner, G.A. Williams, Z. Guan, Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers, *Nature Chemistry*, 4 **(2012)** 467–472.
- [15] S. Billiet, X.K. Hillewaere, R.F. Teixeira, F.E. DuPrez, Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 34 **(2013)** 290–309.
- [16] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science*, 38 **(2013)** 1690–1719.
- [17] C.I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu, et al., Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites, *Composite Interfaces*, 26 **(2018)** 751–824.
- [18] J. Dahlke, et al. How to design a self-healing polymer: General concepts of dynamic covalent bonds and their application for intrinsic healable materials, *Advanced Materials Interfaces*, 5 **(2018)** 1800051.
- [19] L. Zhai, A. Narkar, K. Ahn, Self-healing polymers with nanomaterials and nanostructures, *Nano Today*, 30 **(2020)** 100826.
- [20] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, *Self-Healing Polymers and Polymer Composites*, John Wiley&Sons, New Jersey, **2011**.
- [21] D. Garcia-Garcia, D. Garcia-Sanoguera, V. Fombuena, et al. Improvement of mechanical and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) blends with surface-modified halloysite nanotubes (HNT), *Applied Clay Science*, 162 **(2018)** 487–498.
- [22] A. Shakoor, F. Ubaid, K. Shahzad, et al. Highly ordered mesoporous silica and halloysite nanotubes loaded with diethylenetriamine DETA for smart anti corrosion coatings, *Foundation Annual Research Conference Proceedings*, HBKU Press, Qatar, **2018**.

- [23] C. Chen, G. Xiao, et al. Bio-inspired superior barrier self-healing coating: Self-assemble of graphene oxide and polydopamine-coated halloysite nanotubes for enhancing corrosion resistance of waterborne epoxy coating, *Progress in Organic Coatings*, 139 **(2020)** 105402.
- [24] X. Cao, H. Liu, X. Yang, et al. Halloysite nanotubes@polydopamine reinforced polyacrylamide-Jelatin hydrogels with NIR light triggered shape memory and self-healing capability, *Composites Science and Technology*, 191 **(2020)** 108071.
- [25] A. Nascimento, F. Fernandez, et al. Addition of poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as self-healing agent to carbon-epoxy composites, *Composites Part A*, 137 **(2020)** 106016.
- [26] S. Luo, X. Qiao, et al. Excellent self-healing and antifogging coatings based on polyvinyl alcohol/hydrolyzed poly(styrene-co-maleic anhydride), *Journal of Materials Science*, 54 **(2019)** 5961-5970.
- [27] H. Guo, T. Xu, et al. A multifunctional anti-fog, antibacterial, and self-cleaning surface coating based on poly(NVP-co-MA), *Chemical Engineering Journal*, 351 **(2018)** 409-417.
- [28] M.M. Dailey, A.W. Silvia, et al. A self-healing biomaterial based on free-radical polymerization, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102 **(2014)** 3024-3032.
- [29] A. Jafari, S. Hassanajili, et al. Development of thermal-crosslinkable chitosan/maleic terminated polyethylene glycol hydrogels for full thickness wound healing: In vitro and in vivo evaluation, *European Polymer Journal*, 118 **(2019)** 113-127.
- [30] B. Ye, S. Zhang, et al. An in-situ formable and fibrils-reinforced polysaccharide composite hydrogel by selfcrosslinking with dual healing ability, *Composites Science and Technology*, 156 **(2018)** 238-246.
- [31] A. Pavia-Sanders, A. Nissen, G. O'Bryan, An Efficient Post-Polymerization Modification of Poly (Styrene-co-Maleic Anhydride) for Thermally Reversible Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 303 **(2018)** 1800278.
- [32] L.J. Bastarrachea, J.M. Goddard, Self-healing antimicrobial polymer coating with efficacy in the presence of organic matter, *Applied Surface Science*, 378 **(2016)** 479-488.

- [33] L. Guadagno, et al. Self-Healing Structures in Aerospace Applications, AIP Conference Proceedings, 1255 (2010) 267-269.
- [34] M. Huang, H. Zhang, J. Yang, Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings, Corrosion Science, 65 (2012) 561-566.
- [35] A. Tsujii, et al. Radical Alternating Copolymerization of Twisted 1,3-Butadienes with Maleic Anhydride as a New Approach for Degradable Thermosetting Resin, Macromolecules, 47 (2014) 6619-6626.
- [36] C. Zhang, D. Chen, W. Yang, Preparation of Styrene–Maleic Anhydride–Acrylamide Terpolymer Particles of Uniform Size and Controlled Composition via Self-Stabilized Precipitation Polymerization, Industrial and Engineering Chemistry Research, 59 (2020) 15087-15097.
- [37] Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, Repeatable photoinduced self-healing of covalently cross-linked polymers through reshuffling of trithiocarbonate units, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 1660–1663.
- [38] G.S. Arıtürk, Kendini onarabilen polilaktik asit kompozit filmerinde kullanılmak üzere tung yağı katkılı poliüre formaldehit mikrokapsüllerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020.
- [39] T. Bel, Multi-scale self-healing nanocomposite shielding material for aerospace, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018.
- [40] Ç. Bilici, Semi-crystalline hydrogels with shape-memory and self-healing functions, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018.
- [41] M. Dilaver, Synthesis, characterization and application of self-healing coatings on several substrates by spray technique, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [42] Ö. Akça, B. Yetişkin, O. Okay, Hydrophobically modified nanocomposite hydrogels with self-healing ability, Journal of Applied Polymer Science, 137 (2009) 48853.
- [43] O. Okay, Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Maslak, İstanbul.

- [44] O. Okay, How to design both mechanically strong and self-healable hydrogels, *Advanced Polymer Science*, 285 **(2020)** 21-62.
- [45] W.H. Binder, *Self-Healing Polymers From Principles to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya, **2013**.
- [46] M.R. Nejadnik, X. Yang, M. Bongio, Self-healing hybrid nanocomposites consisting of bisphosphonated hyaluronan and calcium phosphate nanoparticles, *Biomaterials*, 35 **(2014)** 6918-6929.
- [47] L. Yang, et al. Diels-Alder dynamic crosslinked Polyurethane/Polydopamine composites with NIR triggered self-healing function, *Polymer Chemistry*, 16 **(2018)** 1-8.
- [48] Y. Bai, et al. A reconfigurable, self-healing and near infrared light responsive thermoset shape memory polymer, *Composites Science and Technology*, 187 **(2020)** 107940.
- [49] M. Burnworth, et al. Optically healable supramolecular polymers, *Nature*, 472 **(2011)** 334-337.
- [50] B.J. Blaiszik, et al. Self-healing polymers and composites, *Annual Review of Materials Research*, 40 **(2010)** 179-211.
- [51] S. Burattini, et al. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic pi-pi stacking and hydrogen-bonding interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 **(2010)** 12051-12058.
- [52] B. Beşergil, *Enstrümantal Analiz Temel İlkeler*, Gazi Kitabevi, Ankara, **2015**.
- [53] A. Yıldız, Ö. Genç, S. Bektaş, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, **1977**.
- [54] X. Teng, et al. Synthesis and application of acrylamide-maleic anhydride copolymer for solid phase extraction, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 322 **(2018)** 022013.
- [55] Z. Rzaev, et al. Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. VIII. Synthesis, Morphology and Thermal Behavior of Poly(maleic anhydride-alt-acrylamide) -Organo-MMT Clays Nanohybrids, *Engineering*, 3 **(2011)** 73-82.
- [56] V.G. Kadajji, G.V. Betagari, *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*, *Polymers*, 3 **(2011)** 1972-2009.

- [57] L. Jiao, et al. Dispersion polymerization of anionic polyacrylamide in an aqueous salt medium, *Petroleum Science*, 7 **(2010)** 410-415.
- [58] H. Kaplan Can, et al. Preparation and Swelling Studies of Biocompatible Hydrogel Systems by Using Gamma Radiation-Induced Polymerization, *Radiation Physics and Chemistry*, 72 **(2005)** 483-488.
- [59] B.C. Triverdi, B.M. Culbertson, *Maleic Anhydride*, Springer, New-York, **1982**.
- [60] Z. Tüylek, Sağlık Alanında Kullanılan Akıllı Polimerler, İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi, 1 **(2019)** 81-95.
- [61] Y. Chen, W. Wang, et al. Multiresponsive and Self-Healing Hydrogel via Formation of Polymer–Nanogel Interfacial Dynamic Benzoxaborole Esters at Physiological pH, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 11 **(2019)** 12384-12392.
- [62] Z. Bhao, et al. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure-and flexion sensitive properties for electronic skin applications, *Nature Nanotechnology*, 7 **(2012)** 825-832.
- [63] Y. Du, et al. Recent Achievements of Self-healing Graphene/Polymer Composites, *Polymers*, 10 **(2018)** 114.
- [64] J.C. Cremaldi, B. Bhushan, Bioinspired self-healing materials: Lessons from nature, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9 **(2018)** 907-935.
- [65] M. Gümüşderelioğlu, Yumuşak ve Akıllı Polimerler, *Bilim ve Teknik Tübitak Yayınları*, 43 **(2010)** 507.
- [66] S.M. Cassemiro, I.R. Grova, et al. Interplay Among Electronic Characteristics, Morphology and Device efficiency in Three Fluorene Alternated Copolymers, *Synthetic Metals*, 219 **(2016)** 60–66.
- [67] S. Mondal, S. Dast, A.K. Nandi, A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels, *Soft Matter*, 6 **(2020)** 1-110.
- [68] B. Willocq, J. Odent, Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites, *RSC Advances*, 10 **(2020)** 13766-13782.
- [69] H. Kaplan Can, et al. Experimental Approaches to Investigation of the Interaction in Between Anhydride Containing Copolymer and Poly(N-vinyl-Pyrrolidone) Blends, *Polymers & Polymer Composites*, 24 **(2016)** 3.
- [70] A.E. Akgül, Akrilamid-Maleik Anhidrit Kopolimer Sentezi ve Monomer Bileşim Oranlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, **2019**.
- [71] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, **2005**.

- [72] R. Vilcu, et al. Thermal Stability of Copolymer Acrylamide-Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 **(1987)** 2431-2437.
- [73] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, **2007**.
- [74] X. Teng, et al. Synthesis and application of acrylamide-maleic anhydride copolymer for solid phase extraction, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 322 **(2018)** 022013.
- [75] X. Ni, et al. An eco-friendly smart self-healing coating with NIR and pH dual-responsive superhydrophobic properties based on biomimetic stimuli-responsive mesoporous polydopamine microspheres, *Chemical Engineering Journal*, 406 **(2021)** 126725.
- [76] V.G. Kadajji, G.V. Betagari, *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*, *Polymers*, 3 **(2011)** 1972-2009.
- [77] L. Jiao, et al. Dispersion polymerization of anionic polyacrylamide in an aqueous salt medium, *Petroleum Science*, 7 **(2010)** 410-415.
- [78] R. Akkaya, U. Ulusoy, Preparation and Characterization of Poly(acrylamide/maleic acid)-based hydrogels Composites, *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 39 **(2011)** 359–370.
- [79] B.C. Triverdi, B.M. Culbertson, *Maleic Anhydride*, Springer, New-York, **1982**.
- [80] R.S. Mohammad, *Acrylamide Synthesis and Properties*, NanoBMat Research Co., Germany, **2012**.
- [81] D.A. Skoog, F.J. Holler, *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Bilim Yayınevi, **2007**.
- [82] H. Kaplan Can, S. Parvizikhosroshahi, Studies of Miscibility and Specific Interactions of Anti-tumor Active Anyhdride Copolymer and Poly(Ethylene glycol) Blends, *Nanomedicine and Biotechnology*, 1 **(2014)** 1-10.
- [83] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, “Instrumented Impact Properties and Fracture Behaviour of Epoxy/Modified Halloysite Nanocomposites,” *Polymer Testing*, 39, 101–114, **2014**.
- [84] S. Kavlak, H. Kaplan Can, Z.M.O. Rzaev, A. Güner, “Thermal Properties of Poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid) in the Presence of Certain Metal Chlorides,” *Journal of Applied Polymer Science*, 100 **(2006)** 3926–3930.
- [85] R. L. Frost, “Fourier Transform Raman Spectroscopy of Kaolinite, Dickite and Halloysite,” *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 191–195, **1995**.

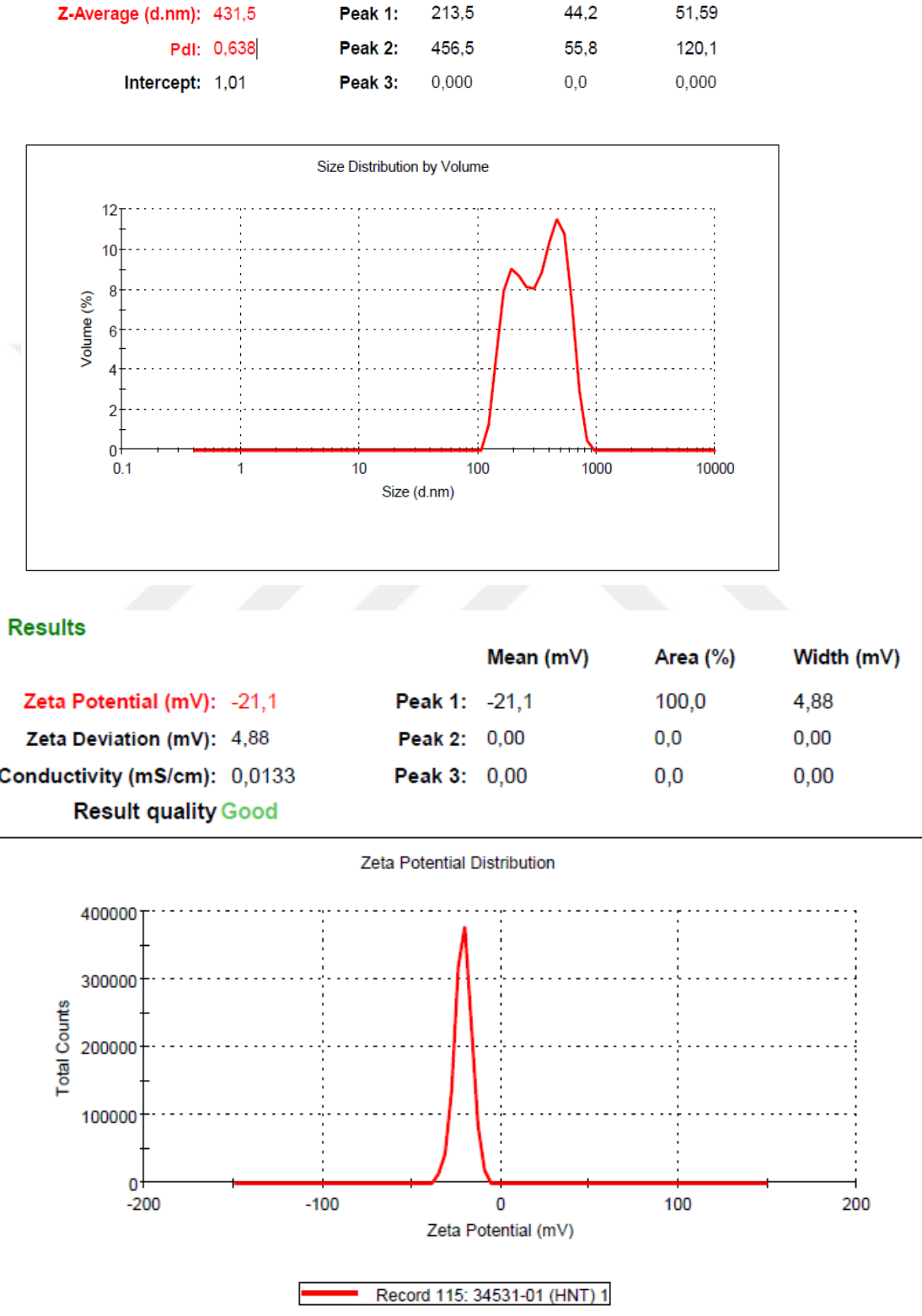
- [86] S. Parvizikhosroshahi, H Kaplan Can, Synthesis and characterization of novel polymer-drug conjugate based on the anhydride containing copolymer as a potential method for drug carrier, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 55 **(2018)** 192–204.
- [87] D.D. Bozdoğan, G. Kibarar, A. Güner, Z. M. O. Rzayev, The Mathematical and Graphical Interpretation of Solubility Profile-Viscosity Behavior of Poly (MA-alt -NVP), *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 40 **(2015)** 239-250.
- [88] H. Kesim, Z.M.O. Rzaev, Functional bioengineering copolymers. II. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(N-isopropyl acrylamide-co-maleic anhydride) and its macrobranched derivatives, *Polymer*, 44 **(2003)** 2897-2909.
- [89] R.V.S.P. Sanka, et al. Soft self-healing nanocomposites, *Frontiers in Materials*, 6 **(2019)** 1-20.
- [90] S. Mondal, S. Dast, A.K. Nandi, A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels, *Soft Matter*, 6 **(2020)** 1-110.
- [91] C. Yu, et al. NIR light triggered self-healing waterborne polyurethane coatings with polydopamine-coated reduced graphene oxide nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 161 **(2021)** 106499.
- [92] K. Zhang, et al. A NIR laser induced self-healing PDMS/Gold nanoparticles conductive elastomer for wearable sensor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 599 **(2021)** 360-369.
- [93] S.J. Garcia, et al. Self-Healing Polymer Systems: Properties, Synthesis and Applications, Woodhead Publishing Limited, Elsevier, İngiltere, **2014**.
- [94] G. Karakus, A.F. Yenidunya, H.B. Zengin, Amoebicidal Effect of Poly (Maleic Anhydride-Co-Vinyl Acetate) Copolymer on Entamoeba Histolytica Trophozoites, *Medical Chemistry*, 1 **(2011)** 1–4.
- [95] A. Okudan, A. Karasakal, The Effect of H-bonding on radical copolymerization maleic anhydride with N-tert-Butylacrylamide and its characterization, *International Journal of Polymer Science*, 1 **(2013)** 1-9.
- [96] M.R. Jain, C. Jain, R.C. Jain, Studies on usage of acrylamide copolymers for textile effluent treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 1 **(2013)** 2536-2543.
- [97] T.S. Gaaz, The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites, *Molecules*, 22 **(2017)** 1-20.
- [98] A. Yıldız, Ö. Genç, S. Bektaş, Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, **1977**.

- [99] P.C. Ferrari, F.F. Araujo, S.A. Pianaro, Halloysite nanotubes-polymeric nanocomposites: characteristics, modifications and controlled drug delivery approaches, *Ceramica*, 63 **(2017)** 423-431.
- [100] D.A. Skoog, F.J. Holler, *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Bilim Yayınevi, **2007**.
- [101] H. Kaplan Can, Charge transfer complex formation in in-situ maleic anhydride and N-vinyl caprolactam copolymer and copolymer/organo-montmorillonite nanoarchitectures, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, 53 **(2016)** 26-33.
- [102] J. Zhang, T. Liu, M. Liu, Hydrothermal synthesis of halloysite nanotubes@Carbon nanocomposites with good biocompatibility, *Microporous and Mesoporous Materials*, 266 **(2018)** 155-163.
- [103] Vahedi V., Pasbakhsh P., “Instrumented Impact Properties and Fracture Behaviour of Epoxy/Modified Halloysite Nanocomposites,” *Polymer Testing*, 39, 101–114, **2014**.
- [104] Frost R. L., “Fourier Transform Raman Spectroscopy of Kaolinite, Dickite and Halloysite,” *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 191–195, **1995**.
- [105] C. Cheng, et al. Halloysite nanotubes in polymer science: purification, modification, characterization and applications, *Nanotechnology Reviews*, 9 **(2020)** 323-344.
- [106] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science*, 38 **(2013)** 1690–1719.
- [107] G. Hong, et al. Mussel-Inspired Polydopamine as a Green, Efficient, and Stable Platform to Functionalize Bamboo Fiber with Amino-Terminated Alkyl for High Performance Poly(butylene succinate) Composites, *Polymers*, 4 **(2018)** 10.
- [108] C. Luo, et al. “Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospun poly(L-lactide) composite fiber membranes assisted by polydopamine-coated halloysite nanotubes”, *Appl. Surf. Sci.* 369 **(2016)** 82-91.
- [109] X. Gao, et al. “High temperature and pressurized steaming/silane coupling co-modification for wood fibers and its effect on the properties of wood fiber/HDPE composites”, *Macromolecular Research*, 25 **(2017)** 141-150.
- [110] M. Liu, et al. “Chitosan/Halloysite Nanotubes Bionanocomposites: Structure, Mechanical Properties and Biocompatibility”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 51 **(2012)** 566–575.

- [111] S. Hematpour, “Carboxylic Acid Functionalization of Halloysite Nanotubes for Sustained Release of Diphenhydramine Hydrochloride”, *Journal of Nanoparticle Research*, 17 **(2015)** 1–13.
- [112] S. Bhuvana, M. Prabakaran, “Synthesis and Characterisation of Polyamide/Halloysite Nanocomposites Prepared by Solution Intercalation Method” *Nanoscience and nanotechnology*, 4 **(2014)** 44–51.
- [113] H. Kaplan Can, A. L. Doğan, Z. M.O. Rzaev, A. Hasegeli Uner, and A. Güner, “Synthesis, Characterization and Antitumor Activity of Poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid)”, *Journal Applied of Polymer Science*, 100 **(2006)** 3425-3432.
- [114] G.Karakuş, H. Kaplan Can, A. Şahin Yağlıoğlu, “Synthesis, structural characterization, thermal behavior and cytotoxic/antiproliferative activity assessments of poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid)/hydroxyurea polymer/drug conjugate”, *Journal of Molecular Structure*, 1210 **(2020)** 127989.
- [115] A. Serrano-Lotina, “Zeta potential as a tool for functional materials development Catalysis Today”, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004> Published by Elsevier B.V.
- [116] L. Yang, Z. Wang, G. Fei, and H. Xia, “Polydopamine Particles Reinforced Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with NIR Light Triggered Shape Memory and Self-Healing Capability”, *Macromol. Rapid Commun.*, 38 **(2017)** 1700421.
- [117] H. Kaplan Can, Ö. Şahin, “Design, Synthesis and Characterization of 3,4-Dihydro-2H-pyran Containing Copolymer/Clay Nanocomposites”, *Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry*, 54 **(2015)** 5465-5475.
- [118] S. Baipai, S. Sing, “Equilibrium swelling study of cross-linked chitosan membranes in water, buffer and salt solutions”, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its derivatives*, 4 **(2006)** 1-29.

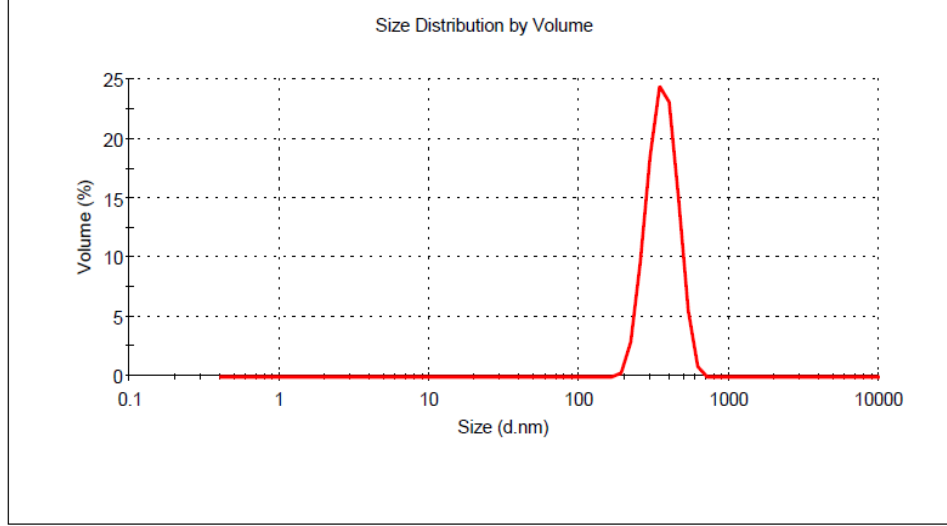
EKLER

Şekil 1. Halloysit Nanotüplerin (HNT) Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları



Şekil 2. HNT@Polidopamin Zeta potansiyel ölçümleri ile boyut ve boyut dağılımları

	Diam. (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 476,1	Peak 1: 363,5	100,0	80,63
PdI: 0,462	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,978	Peak 3: 0,000	0,0	0,000



Results

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -20,5	Peak 1: -20,5	100,0	5,23
Zeta Deviation (mV): 5,23	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,00655	Peak 3: 0,00	0,0	0,00
Result quality Good			

