

pH indikatorar: Inkorporering av pH-indikatorar i porøse silikastrukturar, som er syntetisert direkte på substrat, og hydrogelar med pH-avhengig ekspansjon.

Gunhild Haustveit

Master i Kjemi



Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

Juni 2019

1 Forord

Dette arbeidet vart utført ved Kjemisk institutt på Universitetet i Bergen, og er ei avsluttande masteroppgåve i overflate- og kolloidkjemi. Oppgåva teller 60 studiepoeng og vart jobba med i 2018 og våren 2019. Det eksperimentelle arbeidet blei gjort på realfagsbygget på UiB.

Eg vil takke vegleiar Tore Skodvin for å ha stilt opp for meg gjennom heile prosjektet. Eg vil og takke Irene Heggstad på elektronmikroskoplaben for mykje hjelp og opplæring. Tilslutt vil eg takke Rolf Vågen og Øystein Opheim for godt samarbeid på laben.

2 Samandrag

I dette prosjektet vart det sett på to alternative måtar å måle pH på med utgangspunkt i to ulike kolloidsystem; mesoporøse silikastrukturar og hydrogelar.

Det vart laga mesoporøse silikastrukturar ved hjelp av stöberprosessen. Forsøka vart gjort multivariat, og nivåa til variablane vart endra etter kva resultat dei tidlige forsøka fekk. Elektron mikroskop (SEM og TEM) vart brukt til å karakterisere silikastrukturane. Det vart funne at lågare etanol konsentrasjon førte til mindre silikapartiklar og meir danning av silikafilm.

Silikastrukturane vart inkorporert med pH-indikator. Den inkorporerte indikatoren skifta farge med ein gong den vart sett i bufferløysing, men det var store lekkasjar frå silikastrukturen og etter eit par minutt var det ikkje noko farge att i silikastrukturen.

Hydrogelen poly(NIPAM-co-AAc) vart laga med multivariate forsøk. Det vart funne at høgare konsentrasjon av kryssbindaren førte til ein stivare hydrogel.

Hydrogelane poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM) vart laga. Desse vart òg laga med eit Na-alginat nettverk, og med eit Na-alginat/ Fe^{3+} nettverk. Den pH sensitive svellinga til desse hydrogelane vart studert ved å rekne ut svellingsforholdet i ulike bufferløysingar. Det vart funne signifikant forskjellig svelling mellom poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM). Poly(NIPAM-co-AAc), poly(NIPAM) og poly(NIPAM)/Na-alginat er pH-sensitive, det er ikkje dei andre hydrogelane.

For å måle styrken på hydrogelane, vart det gjort målingar av lagringsmodulen ved hjelp av eit rheometer. Lagringsmodul mot frekvens vart plotta og det vart funne at Na-alginat gjorde hydrogelane sterkare. Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat vart svakare ved tilsetjing av Fe^{3+} , mens poly(NIPAM)/Na-alginat vart sterkare.

Nøkkelord: mesoporøs silikastruktur, pH-indikator, hydrogel, pH sensitiv svelling, lagringsmodul

Innhald

1	Forord	i
2	Samandrag	ii
	Figurar	vii
	Tabellar	x
3	Introduksjon	1
3.1	Målsetting	1
4	Grunnleggande overflate- og kolloidkjemi	2
4.1	Kolloidsystem	2
4.2	Surfaktantar	2
4.2.1	Miceller og kritisk micelle konsentrasjon (CMC)	2
4.2.2	Surfaktant og micelle form; kritisk paknings parameter (CPP)	3
5	Mesoporøse silikastrukturar	5
5.1	Sol-gel metoden	5
5.2	Stöberprosessen	7
5.2.1	Danning av mesoporøs silikafilm via Stöberprosessen	7
5.2.2	Parameterar som påvirker danning av silikafilm via Stöberprosessen	8
6	Hydrogelar og polymerar	9
6.1	Friradikal polymerisering	10
6.2	Kryssbining	10
6.3	Rheologi	11
6.3.1	Viskoelastisitet	11
6.3.2	Skjæringsmodul og elastisitetsmodul	12
6.4	Hydrogelar	13
6.5	pH-sensitiv hydrogel	13
6.5.1	Hydrogelbaserte pH-sensorar	14
6.6	NIPAM, Akrylsyre, DAT og alginat	14
7	Eksperimentell design	17

7.1	Faktoriell design med to nivå	17
7.1.1	Vekselvirkningar	18
7.2	Utrekning av effektar	18
7.2.1	Fjerning av ikkje signifikante effektar frå modellen	19
7.3	Redusert faktoriell design	20
8	Apperatur og instrument	22
8.1	Skanningelektronmikroskop SEM	22
8.2	Transmisjon elektronmikroskop TEM	22
8.3	Karbon coater	22
8.4	Rheometer	23
9	Kjemikaliar	24
9.1	Kjemikaliar til silikaforsøka	24
9.1.1	Kjemikaliar til multiindikatoren	24
9.1.2	Bufferløysningane	24
9.2	Kjemikaliar til hydrogelforsøka	25
9.2.1	Kjemikaliar til bufferløysingane	25
10	Eksperimentell prosedyre	26
10.1	Bruk av eksperimentell design	26
10.2	Syntese av mesoporøse silikastrukturar	26
10.2.1	Karakterisering av silikastrukturar vha elektronmikroskop	27
10.3	Inkorporering av pH-indikator i den mesoporøse silika strukturen	28
10.4	Syntese av poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM)	29
10.4.1	Forming av poly(NIPAM-co-AAc)	30
10.4.2	Hydrogelar med Na-alginat og Jern(III)klorid	31
10.5	Testing av pH-effektar på hydrogelane	31
10.6	Rheologisk karakterisering av hydrogelane	32
11	Resultat silika-forsøk	34
11.1	Resultat frå produksjon av silikastruktur	34
11.2	Aukt mengde CTAB	39
11.3	TEM-bilder	40
11.3.1	TEM-bilder frå løysinga	40
11.3.2	TEM-bilder frå platene	41

11.4	Resultat for inkorporeringsforsøk	42
12	Resultat hydrogelforsøk	45
12.1	Resultat for synteser av poly(NIPAM-co-AAc)	45
12.2	Resultat frå forming av poly(NIPAM-co-AAc); forsøk c og d	47
12.3	Resultat for svellingsforsøk	47
12.3.1	Multivariat analyse til svellingsforsøk for poly(NIPAM-co-AAc)	51
12.4	Lagringsmodul målingar	52
13	Diskusjon silika	54
13.1	TEM	55
13.2	Tid	55
13.3	Temperatur	56
13.4	Høg CTAB konsentrasjon	56
13.5	Inkorporering av pH indikator	57
13.6	Bruk av eksperimentell design i silikaforsøka	58
14	Diskusjon hydrogel	59
14.1	Problemene med Na-alginat	59
14.2	Hydrogelforming	60
14.3	pH-sensitivitet	61
14.4	Styrken til hydrogelane	63
14.5	Bruk av eksperimentell design i hydrogelforsøk	65
15	Konklusjon frå silikaforsøka	66
16	Konklusjon frå hydrogelforsøka	67
17	Vidare arbeid	68
18	Referanseliste	69
	Appendiks	73
A	Utstyr	73
A.1	Elektrisk utstyr	73
A.2	HMS utstyr	73
B	Designmatriser for silikaforsøk	74

C	Designmatriser for hydrogelforsøk	78
	C.1 Multivariat forsøk med svelling av poly(NIPAM-co-AAc)	79
D	SEM bilder	82
E	TEM bilder	96
F	Bilder frå forming av hydrogel forsøka	98
G	Statistisk analyse av data frå ekspansjonsforsøk	100

Figurar

1	A: skisse av ein surfaktant, ei polar hovud-gruppe med ein polar upolar hale. B: Surfaktantar legger seg i luft-vatn grenseflata. C: resterande surfaktantar går saman i miceller. Bilde henta frå [3].	3
2	Kritisk pakningsform (surfaktant form) og micellestruktur ved ulik CPP. Bilde henta frå [4].	4
3	Sol-gel metoden. A: Partiklar i væske, ein sol. (1): Partikkelkonsentrasjonen blir så stor at dei begynner å vekse saman. B: Ein gel. (2) Tørkeprosessen. C: Ein areogel [11].	6
4	Stöberprosessen for lagning av silika	8
5	Syntese av mesoporøs silikafilm via stöberprosessen. Steg (1) viser korleis micellene blir lenger etterkvart som silikaen vekser rundt dei. Steg (2) viser korleis dei vekser attmed kvarandre og korleis den heksagonale porestrukturen vert etter reaksjonen er fullført. Bilde henta frå [5].	9
6	To trinn i propageringsfasen til ein fri radikal polymerisering.	10
7	Kryssbinding; det blå er polymerar og det grøne er kryssbindaren.	11
8	Forskjellen på elastisitets- og skjæringsmodul [21].	12
9	N-isopropylakrylamide (NIPAM)	14
10	Akrylsyre (Acrylic acid, AAc)	15
11	(+)-N,N-Diallyltartramide (DAT)	15
12	Strukturen til monomeren som alginat er bygd opp av.	16
13	Normalplott av effektane til variablene i eksempelet.	20
14	SEM bilde frå prøve 2 og 8 frå silikaforsøk a.	35
15	SEM bilde frå prøve 2 og 4 frå silikaforsøk b.	36
16	SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk c.	37
17	SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk d.	37
18	SEM bilde frå prøve 2 og 7 frå silikaforsøk e.	38
19	SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk f.	39
20	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk g.	39
21	SEM bilde frå prøve 3 og 6 frå silikaforsøk h.	40
22	TEM-bilder frå løysinga i forsøk f.	40
23	TEM bilder tatt av silikastruktur som er skrappt av glasplatene.	42

24	SEM bilde frå silikaforsøksforsøk i, tilsett indikator før og etter reaksjonen. 6000 gongar forstørra.	43
25	Forsøk j; Inkorporeringsforsøk, strukturane før og etter dei har vore i bufferløysing	44
26	Plott av svellingsforhold mot pH for forskjellige hydrogeler.	50
27	Plott av lagringsmodul mot frekvens for forskjellige hydrogeler.	53
28	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk a.	82
29	SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk a.	82
30	SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk a.	83
31	SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk a.	83
32	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk b.	84
33	SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk b.	84
34	SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk b.	85
35	SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk b.	85
36	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk c.	86
37	SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk c.	86
38	SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk c.	87
39	SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk c.	87
40	SEM bilder frå silikaforsøk d.	88
41	SEM bilde frå prøve 2 og 4 frå silikaforsøk e.	89
42	SEM bilde frå prøve 5 og 7 frå silikaforsøk e.	89
43	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk f.	90
44	SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk f.	90
45	SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk f.	91
46	SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk f.	91
47	SEM bilde frå prøve 1 frå silikaforsøk g.	92
48	SEM bilde frå prøve 2 frå silikaforsøk g.	92
49	SEM bilde frå prøve 3 frå silikaforsøk g.	93
50	SEM bilde frå prøve 4 frå silikaforsøk g.	93
51	SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk h.	94
52	SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk h.	94
53	SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk h.	95
54	TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 1 og 2 frå forsøk f.	96
55	TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 3 og 4 frå forsøk f.	96

56	TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 5 og 6 frå forsøk f.	97
57	TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 7 og 8 frå forsøk f.	97
58	Korleis dei to hydrogelane lar seg forme etter gitt tid. Hydrogelen blir mindre flytande etterkvart som tida går.	98
59	Det andre forsøket i forming av hydrogel. Bilde er tatt etter hydrogelane har tørka.	99

Tabellar

1	Høgt og lågt nivå definert for dei forskjellige faktorane i eksempelet. . .	17
2	Designmatrise for eksempelet, ein 2^3 fd.	18
3	Designmatrise for ein 2^{3-1} fd, resultat og utrekna effektar frå eksempelet. 21	
4	Eksempel på ei 2^{4-1} designmatrise.	26
5	Konsentrasjonen til stamløysingane og kjemikaliane brukt til å lage poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM). AAc og TEMED er væsker, NIPAM, APS og DAT er stamløysingar. Konsentrasjonområdet til hydrogelane som er laga er òg oppgitt.	30
6	Mengde tilsett av løysing A og B i bufferløysingane med ulik pH, og ionestyrken til bufferløysingane.	32
7	Lågt (-) og høgt (+) nivå for variablane i forsøk a, b og c.	34
8	Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane i silikaforsøk a b og c. 2^{4-1} fd	35
9	Partikkelstørrelse i løysinga frå TEM bilde, forsøk f. Alle verdiane gitt er i μm	41
10	Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk f.	41
11	Utrekna effektar for partikkelstørrelse (y_1) og differanse i partikkelstørrelse (y_2) i forsøk f.	42
12	Prøve nummer, reaksjonstid og når i forsøket indikator vert tilsett for det første inkorporeringsforsøket, forsøk i.	43
13	Prøve nummer, mengde innvegd CTAB og når i forsøket indikator vert tilsett for det andre inkorporeringsforsøket, forsøk j.	44
14	Lågt (-) og høgt (+) nivå for variablane hydrogelforsøk a og b.	45
15	Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane i hydrogelforsøk a og b.	46
16	Prøve nummer, DAT konsentrasjon og konsistens etter gitt tid for første forsøk i forming av hydrogelar.	47
17	Prøve nummer, DAT konsentrasjon og konsistens etter gitt tid for første andre i forming av hydrogelar.	47
18	Svellingsforholdet til poly(NIPAM) med ulik DAT kons. og ved ulik pH. 48	
19	Svellingsforholdet til poly(NIPAM-co-AAc) med ulik DAT kons., AAc. kons. og ved ulik pH.	48

20	Samanlikning av svellingsforholdet til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellig pH.	49
21	Samanlikning av svellingsforhold i poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc), med og utan Na-alginat og FeCl ₃ , ved forskjellig pH. Største differansen mellom svellingsforhold til hydrogelen ved ulik pH er og gitt.	49
22	Betingelsane for høgt og lågt nivå for svellingsforsøket for poly(NIPAM-co-AAc).	51
23	Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane svellingsforsøka av poly(NIPAM-co-AAc).	51
24	Samanlikning av lagringsmodulen til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc), med og utan Na-alginat og FeCl ₃ . Stabil verdi, høgaste og lågaste verdi er oppgitt.	52
25	Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk a.	74
26	Designmatrise for 2 ⁴⁻¹ fd, for silikaforsøk a, med partikkelstørrelse som y ₁ og filmdannelse som y ₂ og utrekna verdiar for x-ane.	74
27	Betingelsane for høgt og lågt nivå for silika forsøk b.	75
28	Designmatrise for 2 ⁴⁻¹ fd, forsøk b, med y som grad av granbar-liknande-struktur danna og utrekna effektar for variablane (x-ane).	75
29	Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk c.	76
30	Designmatrise for 2 ⁴⁻¹ fd, forsøk c, med y som grad av danning av film og utrekna x-ar	76
31	Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk e og f.	77
32	Designmatrise for 2 ⁵⁻² fd, silikaforsøk f, med y ₁ som størrelse på silikapartiklar og y ₂ som differanse i størrelse på silikapartiklar.	77
33	Betingelsane for høgt og lågt nivå for hydrogelforsøk a.	78
34	Designmatrise for 2 ³ fd, for hydrogelforsøk a. y er stivhet, den er ikkje målt, det er berre ein ca. verdi.	78
35	Betingelsane for høgt og lågt nivå for hydrogel forsøk b.	79
36	Designmatrise for 2 ³ fd, for hydrogel forsøk b. y er stivhet, den er ikkje målt, det er berre ein ca. verdi.	79
37	Betingelsane for høgt og lågt nivå for svellingsforsøket for poly(NIPAM-co-AAc).	80

38	Designmatrise for svellingsforsøket til poly(NIPAM-co-AAc), samanlikning av pH-ane 4 og 10, 4 og 6 og 4 og 8.	80
39	Designmatrise for svellingsforsøket til poly(NIPAM-co-AAc), samanlikning av pH-ane 6 og 8, 6 og 10 og 8 og 10.	81
40	Rådata til dei statistiske analysane. Svellingsforholdet til dei forskjellige prøvane ved ulik pH. Gjennomsnittleg svellingsforhold for prøvane og det empiriske standardavviket s . Gjennomsnittleg svellingsforhold for dei ulike pH-ane og det empiriske standardavviket s	100
41	To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 2.	100
42	To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 4 frihetsgrader.	101
43	To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.	101
44	To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.	101
45	Rådata til dei statistiske analysane for ekspansjonsforsøk med Poly-(NIPAM-co-AAc). Masseprosenten til dei forskjellige prøvane ved ulik pH. Gjennomsnittleg masseprosent vatn for prøvane og det empiriske standardavviket s . Gjennomsnittleg masseprosent vatn for dei ulike pH-ane og det empiriske standardavviket s	102
46	To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige forsøka. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.	102
47	To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.	103
48	To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.	103

49	To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.	103
50	To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellige pH-ar. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til forsøka som samanliknast er 3 og 2.	104
51	To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om det er forskjell mellom masseprosent vatn i poly-NIPAM og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellige pH-ar. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 5 frihetsgrader.	104

3 Introduksjon

3.1 Målsetting

pH målingar og kontroll av pH er viktige i mange delar av industrien. Det er nødvendig for å utføre titreringar, kontrollere kjemiske prosessar, kontrollere kvalitet på vatn frå ulike kjelder mm.

Tradisjonelle pH indikatorar er løysingar som skifter farge innan eit smalt pH intervall. Ulike indikatorar kan blandast saman og lage ein multiindikator som endrer farge ved fleire pH intervall. Eit problem med denne typen indikator er at den brukast opp.

Ein anna vanleg måte å måle pH på er vha eit pH-meter. Det er ein elektrode som måler aktiviteten til hydrogen iona i løysingen. Problemet med eit pH meter er at det er veldig sensitivt til forureiningar og lett å øydelegge.

I dette prosjektet vil to ulike måtar å måle pH bli undersøkt, med utgangspunkt i to ulike kolloidsystem; mesoporøse silikastrukturar og hydrogelar.

Mesoporøse silikastrukturar framstillast på eit fast substrat ved hjelp av Stöberprosessen. Dei blir karakterisert ved hjelp av elektronmikroskop. pH indikator blir inkorporert i porene, for så å undersøke om fargeomslaget er likt for den inkorporerte indikatoren og i kor stor grad den lekker ut.

Det skal framstillast pH-sensitive hydrogelar. Det skal undersøkast om eigenskapane deira kan nyttas til å måle pH. Blant anna vil mengde vatn gelane tar opp endras når pH endras. Det blir derfor undersøkt korleis svellingsforholdet endrer seg med pH. Styrken til hydrogelane skal sjekkast ved å måle lagringsmodulen, sidan det er gunstig med ein sterk hydrogel om den skal brukast til å måle pH.

4 Grunnleggande overflate- og kolloidkjemi

4.1 Kolloidsystem

Ein kolloidpartikkel er ein partikkel med diameter på 1-1000 nm [1]. Når slike partiklar er i ein løysing kallast det ein kolloidløysing. Det som kjenneteiknar slike løysingar er at partiklane er så små at gravitasjonen har liten innflytelse på dei. Dei dominerande kreftene i slike løysingar er kortdistanse krefter som van der Waals krefter [2].

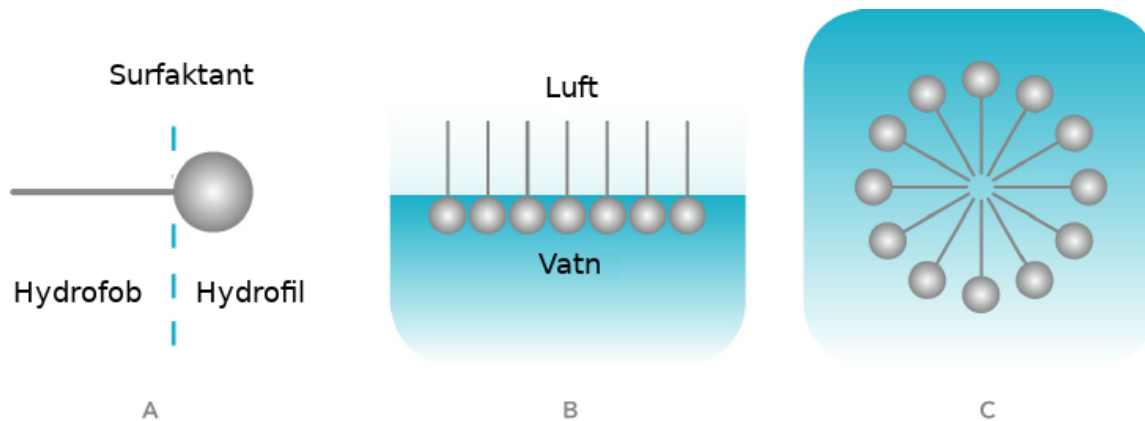
Det finnes mange forskjellige kolloidsystem. Nokre eksempel er; eit væske i væske system kallast ein emulsjon, eit væske i luft system kallast ein aerosol, eit fast stoff i væske system kallast ein sol og eit væske i fast stoff system kallast ein gel [1].

4.2 Surfaktantar

Surfaktantar er ein type stoff som har ein polar (hydrofil) ende og ein upolar (hydrofob) ende. Den polare enden er vanlegvis relativt liten mens den upolare gjerne er ein eller fleire lange "halar". Ein surfaktant vil legge seg i grenseflata mellom eit polart og eit upolart stoff (likt løysar likt), og redusere overflate-/grenseflatespenninga.

4.2.1 Miceller og kritisk micelle konsentrasjon (CMC)

I løysingar vil surfaktantar adsorberas til overflata/grenseflata. Om overflatene blir metta vil dei resterande surfaktantane kunne gå saman i miceller. Miceller er samlingar surfaktantar der dei, i eit polart løysemiddel, vil legge dei upolare halane sine mot kvarandre, for å skjerme dei frå den polare løysinga. Figur 1 viser ein surfaktant og korleis dei legger seg i vatn. I upolare væsker er det omvendt, surfaktantane vil legge seg med den upolare delen ut. Surfaktantkonsentrasjonen som skal til for å lage miceller kalles for kritisk micelle konsentrasjon, (Engelsk: "Critical Micelle Concentration") det forkortast CMC [1].



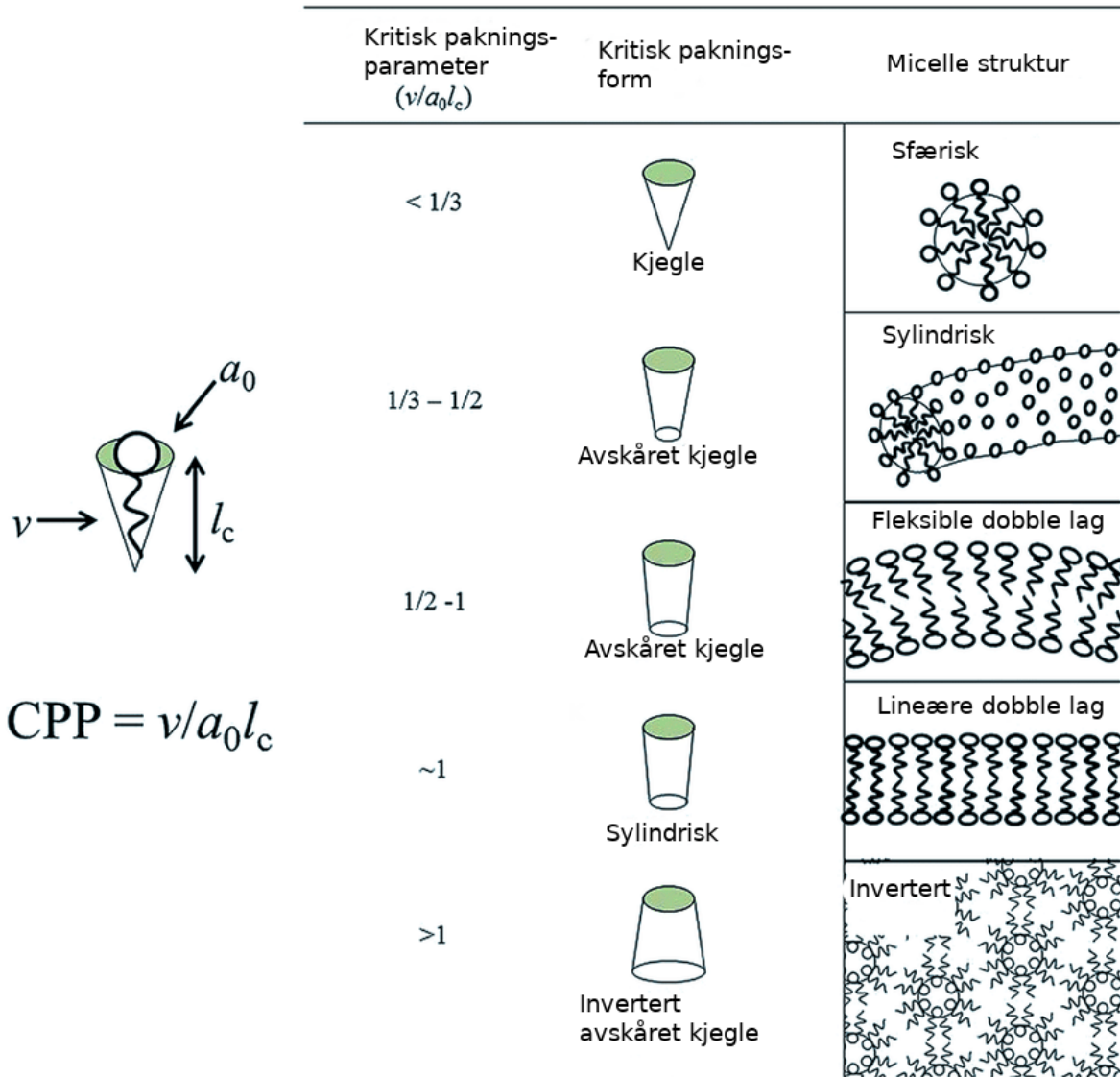
Figur 1: A: skisse av ein surfaktant, ei polar hovud-gruppe med ein polar upolar hale. B: Surfaktantar legger seg i luft-vatn grenseflata. C: resterande surfaktantar går saman i miceller. Bilde henta frå [3].

4.2.2 Surfaktant og micelle form; kritisk paknings parameter (CPP)

Den kritiske paknings parameteren (engelsk: critical packing parameter), omtalast ofte som CPP, er eit mål på surfaktantens hydrofile/hydrofobe karakter[1]. Den finnes ved hjelp av arealet til den polare hovudgruppa (α_0), volumet til den upolare halen/halane (V_{surf}) og lengden til halen/halane (l_c), sjå formel (1).

$$\text{CPP} = \frac{V_{\text{surf}}}{\alpha_0 l_c} \quad (1)$$

Det er ikkje berre surfaktanten som påverkar CPP, den vil og bli påverka av pH, saltkonsentrasjon og temperatur [1]. CPP kan brukast til estimere micellestrukturen. Miceller kan vera sfæriske, sylindriske, dobbel lag mm. Ein CPP på under 1/3 gir sfæriske miceller, mens ein mellom 1/3 og 1/2 gir ei sylindrisk micelle. For ei full oversikt over CPP, surfaktant form og micelle form, sjå figur 2.



Figur 2: Kritisk pakningsform (surfaktant form) og micellestruktur ved ulike CPP. Bilde hentet fra [4].

5 Mesoporøse silikastrukturar

Mesoporøse silikastrukturar er silikater (SiO_2) som har vokst på ein slik måte at dei har ei stor overflate per volum [5]. Silikastrukturen vekser i ei surfaktantløysing, og er ein avstøyping av micellene i løysinga. Eit mesoporøst material er definert av IUPAC som eit material med pore-diameter på mellom 2 og 50 nm [6].

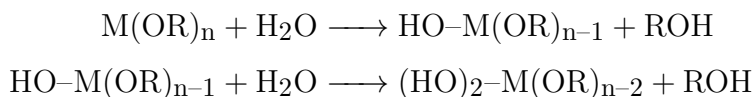
MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) vart først utvikla av Mobil Oil Corporation i 1992 [7]. Det er ein mesoporøs silikastruktur som kan brukast som katalysator, eller som støttematerial til ein katalysator. Inkorporert med polyoksoometallat har MCM-41 vore brukt til dømes som katalysator i esterifisering [8]. MCM-41 har òg blitt brukt til å bære legemiddel [9].

I naturen finnes zeolittar som er mikroporøse (porer under 2 nm [6]) aluminium silikater. Slike strukturar kan kunstig framstillast for å få ein bestemt porestørrelse, og er mykje brukt som katalysatorar [10]. Hovudforskjellen på MCM-41 og zeolittar er porestørrelsen. MCM-41 har ein porestørrelse på 1,6 til 10 nm [7].

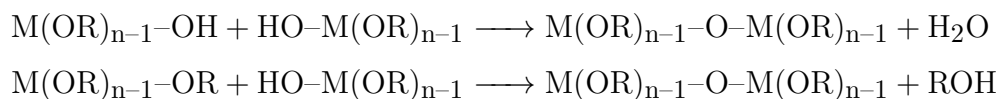
5.1 Sol-gel metoden

Den vanligaste metoden for framstilling av mesoporøse silikastrukturar med jamne porestørrelsar er sol-gel metoden.

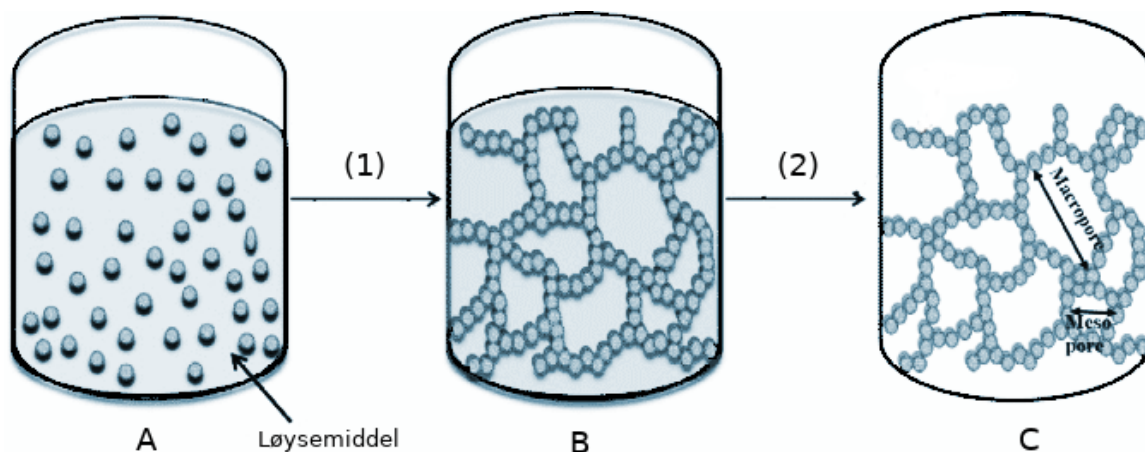
Sol-gel metoden brukast for å lage metalloksid strukturar. Det første trinnet i ein sol-gel reaksjon er at metallalkoksidet blir hydrolysert, det reagerer med vatn. Reaksjonslikning til det første trinnet:



Hydrolyserte metallalkoksid vil så reagere med kvarandre i ein kondensasjonsreaksjon. Her blir det laga store metalloksidnettverk med oksygenbruer [2]. Reaksjonslikning til det andre trinnet:



Reaksjonen lagar først kolloidpartiklar løyst i ei væske, altså ein sol. Når partikkelkonsentrasjonen blir stor, blir det laga samanhengane struktur av partiklane, eit gelnettverk [2]. Figur 3 er ein enkel illustrasjon av sol-gel prosessen, her begynner det med partiklar i ei væske, for så at det vekser saman til ein gel, for å så bli tørka, slik at det ender med ein aerogel, ein gel der porene er fylt med luft [2].



Figur 3: Sol-gel metoden. A: Partiklar i væske, ein sol. (1): Partikkelkonsentrasjonen blir så stor at dei begynner å vekse saman. B: Ein gel. (2) Tørkeprosessen. C: Ein areogel [11].

Ein av dei største fordelane med sol-gel metoden er at den kan køyrest under milde betingelsar. Dei køyrest med låg temperatur, gjerne ned mot romtemperatur. Syrer eller basar brukast ofte som katalysatorar, men det blir tilsatt så små mengder at det ikkje fører til store utfordringar med tanke på sikkerhet [12].

Produktet i ein sol-gel prosess er relativt lett å styre. Ein kan kontrollere partikkelstørrelse og porestørrelse ved å endre reaktantar eller tilsett mengde av enkelte reaktantar, mengde katalysator eller type katalysator, mengde løysmiddel eller type løysmiddel, reaksjonstid og tørkeprosess [12].

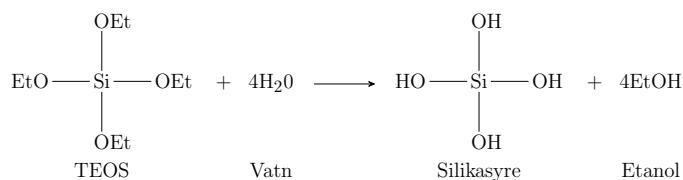
5.2 Stöberprosessen

Stöberprosessen vert brukt til å lage silikapartiklar med kontrollert partikkelstørrelse, og vart utvikla av Stöber i 1968 [13]. Den første vellykka syntesen av store, jamne mesoporøse silikafilmar med systematiske porer syntetisert via ströberprosessen vart rapportert av Teng et. al. i 2012 [5]. Silika partiklane/filmen vert bygd opp av tetraalkylsilikater, reaksjonen skjer i ein alkohol/vatn blanding med ammoniakk som katalysator [13]. I figur 4 er reaksjonslikningane til trinna i stöberprosessen vist.

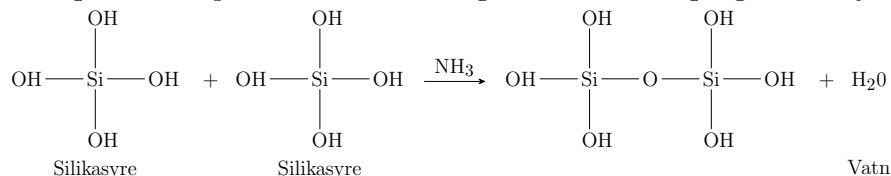
I den originale stöberprosessen vart det brukt ulike alkoholar som løysemiddel. Det vart funne samanheng mellom lengda på karbonkjeda på alkoholen og størrelse på silikapartiklane. Lengre karbonkjede på alkoholane lagde større silikapartiklar. Dei større alkoholane, som butanol, lagde meir ujamne størrelsar på partiklane enn dei mindre alkoholane, som metanol [13].

5.2.1 Danning av mesoporøs silikafilm via Stöberprosessen

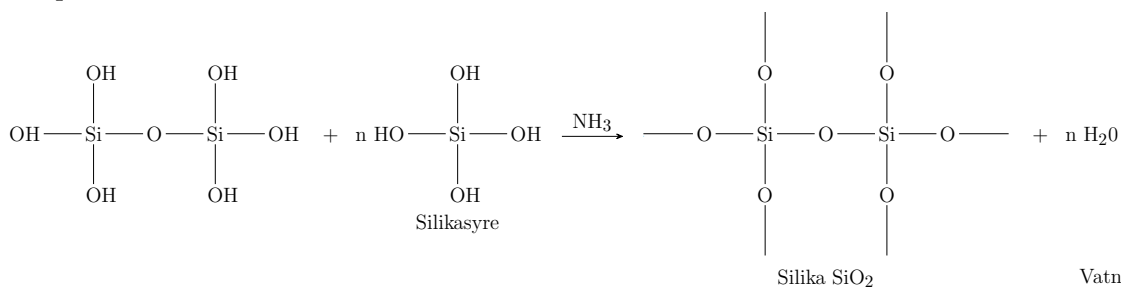
Stöberprosessen har blitt brukt til å danne mesoporøs silikafilm med porer på ca. 2 nm [5]. I Teng et. al. sitt arbeid vaks silikastrukturen direkte på substratet (glasplata). Porene i silikafilmen vart laga ved at dei avstøpte miceller, som vart fjerna når strukturen var ferdig laga. Silikastrukturen på glasplata vart laga på følgande måte. Surfaktanten CTAB lagar sfæriske, positivt ladde miceller i løysinga. Silika materialet TEOS vert tilsett, og det hydrolyserast sakte av etanol/ammoniakk løysinga. Dei negativt ladde silika partiklar legger seg rundt micellene, og mellom micellene og glasplata. Etanolen i løysinga går inn i micellene og legger seg mellom “halane” til surfaktantane, som auker volmet og minsker kurvene til micellene, som no vert sylindriske. Surfaktanten CTAB lagar under visse omstendigheitlar sylindriske miceller [1]. Ammoniakken i løysinga fører til at det dannes hydrogenband mellom silikaen og micellene. Det fortsetter så å vokse silika rundt micellene. Etter ei gitt tid, når forsøket avsluttes, vaskes surfaktantane vekk og det blir att ein mesoporøs silikastruktur med porer som står vinkelrett på glasplata [5]. Figur 5 viser ein forenkling av denne prosessen.



(a) Det første steget i stöberprosessen. TEOS reagerer med vatn og lager silikasyre og etanol.



(b) Det andre steget i stöberprosessen er ein kondensasjonsreaksjon. Silikasyrer reagerer med kvarandre med NH_3 som katalysator, og lager -o- bruer mellom kvarandre, vatn vert laga som biprodukt.

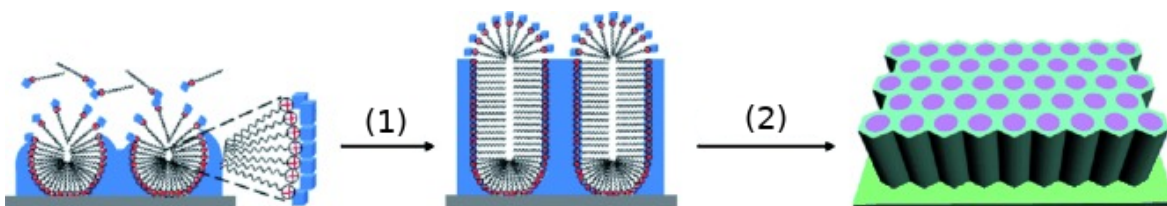


(c) Det siste steget. Produktet frå det andre steget reagerer vidare med silikasyre og lagar tilslutt store silikastrukturar SiO_2

Figur 4: Stöberprosessen for laging av silika

5.2.2 Parameterar som påvirker danning av silikafilm via Stöberprosessen

Teng et. al. [5] undersøkte korleis ulike variablar påvirka danning av silikafilm via stöberprosessen. Variablane som vart sett på var CTAB/TEOS forhold, etanol/vatn volumforhold, ammoniakk konsentrasjon, reaksjonstid og temperatur. Det vart funne at når etanol/vatn forholdet aukar, altså når det er høgare etanol konsentrasjon, vert det danna tjukkare film. Ein aukeing i CTAB/TEOS forhold fører òg til tjukkare film, og det samme gjer lenger reaksjonstid. Høgare ammoniakk konsentrasjonen fører til ein tynnare film. Temperaturen vart typisk holdt på $60\text{ }^\circ\text{C}$, men det vart og forsøkt å køyra forsøk på $100\text{ }^\circ\text{C}$, då vart det laga ein meir lagvis silikastruktur. Dette skjer fordi filmen løsner frå glasplata og festes på nytt på ein anna film.



Figur 5: Syntese av mesoporøs silikafilm via stöberprosessen. Steg (1) viser korleis micellene blir lenger etterkvart som silikaen vekser rundt dei. Steg (2) viser korleis dei vekser attmed kvarandre og korleis den heksagonale porestrukturen vert etter reaksjonen er fullført. Bilde henta frå [5].

6 Hydrogelar og polymerar

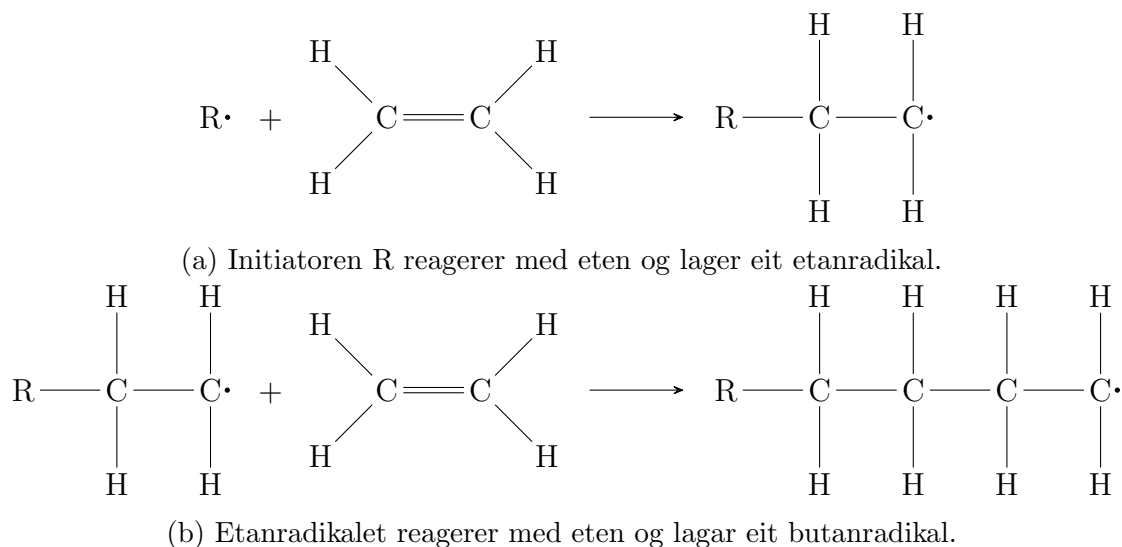
Ein gel er som nemnd i avsnitt 4.1 eit væske i fast stoff kolloidsystem. Ein hydrogel er ein gel der væska er vatn. Hydrogelar er ofte kryssbundne tredimensjonale polymernettverk. Ein typisk hydrogel inneheld større masse vatn enn andre stoff [14]. Dei kan inneholde opp til 99 masseprosent vatn [15]. Hydrogelar er mykje brukt i biomedisin, på grunn av at dei er kompatible med biologisk materiale [16].

Polymerar er store molekyl som er oppbygd av enkle repeterande enhetar [17]. Polymerar vert laga via polymerisering av små og enkle molekyl som kallast monomerar. Polymerisering går ut på å feste saman mange monomerar, det gjerast på ulike måtar etter kva monomerar som brukes. Størrelsen på ein polymer kan variere frå mange tusen til mange millionar g/mol [17]. Det finnes co-polymerar som består av to eller fleire monomerar, og homo-polymerar som består av ein type monomer. Samansetjinga av co-polymerar varierer. Samansetjinga kan vera systematisk, monomerane ligger i eit fast mønster, eller den kan vera tilfeldig.

Polymerar lagast i hovudsak på to ulike måtar. Den eine reaksjonstypen skjer ved kondensasjonsreaksjonar. Typisk vil ei dikarboksylysyre reagerer med ein diol eller eit diamin og lagar ester eller peptidbindingar [17]. Sidan det er grupper som kan reagerer vidare på begge sider av molekylet, vil dei i teorien kunne reagere til dei er evig lange polymerar. Den andre reaksjonstypen er *friradikal polymerisering*.

6.1 Friradikal polymerisering

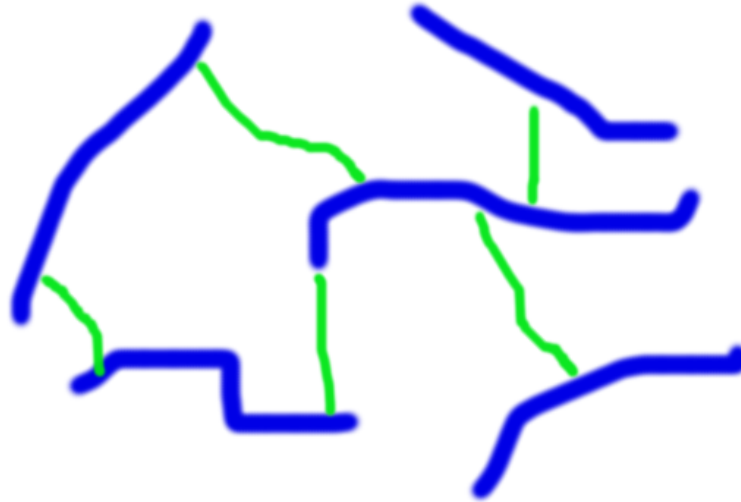
Eit fritt radikal er eit atom eller molekyl med eit upara elektron. Polymerar kan lagast via ein fri radikal mekanisme. Ein fri radikal mekanisme består av tre fasar; initiering, propagering og terminering. Initieringen skjer ved at initiatoren/initiatorane reagerer og lagar eit fritt radikal som kan reagere vidare. I propageringsfasen reagerer det frie radikalet med ein monomer, splitter ein dobbeltbinding og lagar eit nytt fritt radikal. Det nye radikalet kan reagere vidare med ein ny monomer, lage eit nytt radikal, som igjen kan reagere vidare. Dette er vist med eten som eksempel i figur 6. Termineringen er når to frie radikal møtes og lagar ein binding.



Figur 6: To trinn i propageringsfasen til ein fri radikal polymerisering.

6.2 Kryssbining

Ein måte å låse strukturen til ein polymer på er kryssbinding. Dette kan gjerast både kjemisk og fysisk. Kjemisk kryssbinding binder saman polymerane med kovalente bindingar og lagar eit nettverk [17]. Figur 7 viser korleis polymerane bindest saman av kryssbinderar. Aukt mengde kryssbindar fører til mindre bøyelig polymer [17]. Ved fysisk kryssbinding blir polymerane holdt saman med ionebindingar, hydrogenbindingar, dipolbindingar eller lignande [18].



Figur 7: Kryssbinding; det blå er polymerar og det grønne er kryssbindaren.

6.3 Rheologi

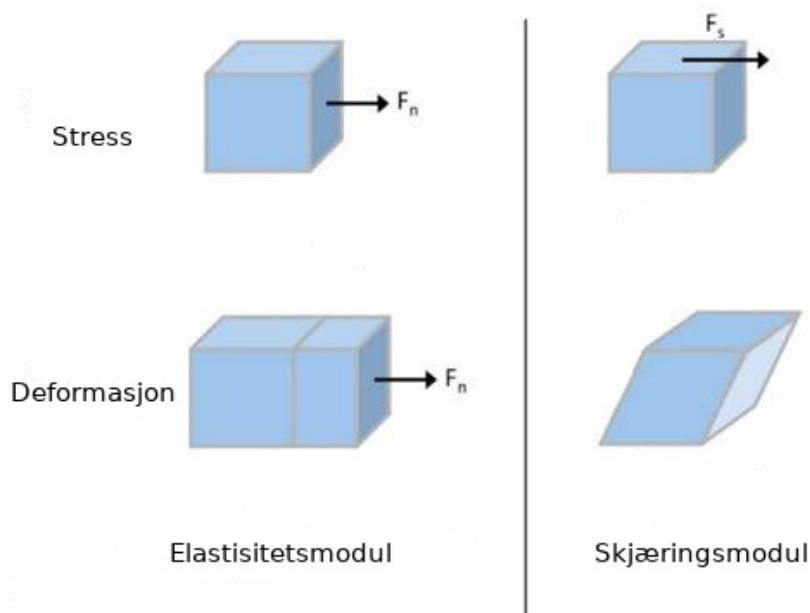
Rheologi er læra om deformingeringen til eit matreale når det vert utsatt for stress [19]. Væsker og gassar er viskøse, dei flyter når det vert utsatt for stress. Faste stoff er elastiske, dei deformerest når dei utsettes for stress og går tilbake til sin originale form når stresset fjerneast. Fast stoff kan knekke om det utsettes for eit for stort stress, og vil då ikkje gå tilbake til sin original form.

6.3.1 Viskoelastisitet

Eit materiale som er viskoelastisk har nokre av eigenskapane til eit fast stoff (elastisk), og nokre av eigenskapane til ei væske (viskøs). Når eit viskoelastisk matereale utsettes for stress, vil formen endrast. Om stresset blir fjerna etter kort tid, vil gjerne det viskoelastiske materialet gå tilbake til sin originale form, men om det blir utsatt for stress over tid vil formen permanent endrast [20]. Polymerar er viskoelastiske materiale.

6.3.2 Skjæringsmodul og elastisitetsmodul

Skjæringsmodulen er ein måte å måle styrken til eit matereal på, det same er elastisitetsmodulen. Dei er begge definert som stress over deformasjon (strain), men dei er for to ulike typar deformasjon. Skjæringsmodulen ser på forskyvning av laga i materialet, mens elastisitetsmodulen ser på strekking eller komprimering av eit materiale. Figur 8 viser forskjellen på elastisitets og skjæringsmodulen.



Figur 8: Forskjellen på elastisitets- og skjæringsmodul [21].

Som nemnd i avsnitt 6.3 vil eit perfekt elastisk materiale materialet gå tilbake til sin opprinnelige form med ein gong stresset den vert utsatt for fjernes. I viskoelastiske materiale er ikkje dette tilfelle, det vert definert to andre modular, lagrings- og tapsmodul. Lagringsmodulen er for den elastiske delen til materialet, energien som er lagra i materialet. Tapsmodulen er for den viskøse delen av materialet, energien som går tapt når materialet blir deformert. Formel (2) er samanhengen mellom skjæringsmodulen (G^*), lagringsmodulen (G') og tapsmodulen (G'') [20].

$$G^* = G' + iG'' \quad (2)$$

6.4 Hydrogeler

Hydrogeler har funnes sidan det fantes liv på jorda, bakterielle biofilmar og plante-strukturar er polymernettverk som inneheld mykje vatn [14]. Men syntetiske hydrogeler vart først tatt i bruk i 1960 [22]. Då lagde Wichterle og Lim polymeren HEMA (Hydroxyethylmethacrylate) i vassløysing og fekk ein hydrogel [14].

Hydrogeler har mange bruksområde, det mest daglegdagse for mange er kontaktlinser [23]. Det har og vore brukt til system for å frakte legemiddel rundt i kroppen [24, 25] og helbreiding av sår, som plaster eller bandasje. Det kan og brukast til helbreiding av kroppsvev, hydrogelen blir då ein støtte rundt kroppsvevet når det vekser. I tillegg er det brukt i hygieneprodukt som bleier sidan det tar til seg mykje vatn [26]. Desserten gelé er ein hydrogel med gelatin som polymer.

6.5 pH-sensitiv hydrogel

Enkelte hydrogeler endrer svelling, mengde vatn den tar opp, ved endring av pH, temperatur, trykk og lignande. Hydrogeler som inneheld sure eller basiske grupper er meir sensitive for endringar enn dei som ikkje gjer det [27].

Svellingen til ei hydrogel er bestemt av balansen mellom tiltrekkande og fråstøytande krefter i nettverket. Intermolekylære interaksjonar som hydrogenbindingar og elektrostatiske krefter innad i polymeren og mellom polymeren og vatnet bestemmer mengde vatn som blir tatt opp av hydrogelen [28].

Ein hydrogel med ioniske sidegrupper kan ta opp eller gi frå seg proton [14]. Dette kan skje når pH-en endres, som kan føre til at sidegruppene vil få ein ladning. Når to sidegrupper har lik ladning vil elektrostatiske krefter føra til at dei støtes frå kvarandre, som fører til at volumet auker. Det finnes to typar pH sensitive hydrogeler, anioniske og kationiske. Anioniske hydrogeler har sidegrupper som karboksylsyrer eller sulfat. Slike grupper vil protonerast i basiske løysingar, og derfor vil volumet auke i med aukande pH. For kationiske hydrogeler er det gjerne amin som er sidegrupper. Dei vil protonerast i surt miljø, og derfor vil volumet her auke med synkande pH.

I tillegg til pH er hovudfaktorane som påverkar volum endringen til ein hydrogel konsentrasjonen av polymeren samt eigenskapane til polymeren (ladning, pKa konsentrasjon

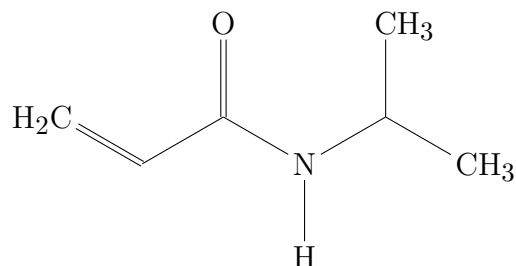
av polymerar, ioniseringsgrad) og konsentrasjon crosslinker [29]. Hydrogelar er òg sensitive til ionestyrken på ei løysing. Grupper som lett gir frå seg eller lett tar opp ion vil gjere ein hydrogel sensitiv til ionstyrken til løysinga [30]. Sure og basiske grupper gir lett frå seg eller tar opp ion, som betyr at pH-sensitive hydrogelar er og sensitive til ionestyrken på ei løysing.

6.5.1 Hydrogelbaserte pH-sensarar

Det har vore laga sensorar som utnyttar pH sensitiviteten til hydrogelar. Det har for eksempel blitt laga pH-sensarar der volum endringa bøyer ein silikamembran, og denne bøyinga vert omgjort til eit elektrisk signal [31]. Det har blitt laga optisk fiber pH-sensarar. Slike sensorar fungerer ofte med at det lagast eit metalloksid lag rundt kjerna på fiberet og ein hydrogel rundt det igjen [32]. Det er òg mogleg å bruke optisk fiber med sølv og silika lag under hydrogelen [33]. Den optiske fiberen blir brukt til å måle forskjellig lystap, ved ulik pH, sidan hydrogelen sveller ulikt ved ulik pH.

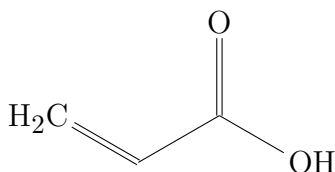
6.6 NIPAM, Akrylsyre, DAT og alginat

NIPAM Monomeren N-isopropylakrylamide (NIPAM) er mykje brukt til å lage hydrogelar. Homo-polymer NIPAM hydrogel er ikkje pH sensitiv, sidan NIPAM ikkje inneheld nokre sure eller basiske grupper. NIPAM er veldig temperatur sensitiv og kollapser ved 33°C [34]. Poly(NIPAM) hydrogelar har eit svellingsforhold, massen våt hydrogel delt på masse tørr hydrogel, på ca. 12 ved romtemperatur [34]. Figur 9 viser strukturen til NIPAM.



Figur 9: N-isopropylakrylamide (NIPAM)

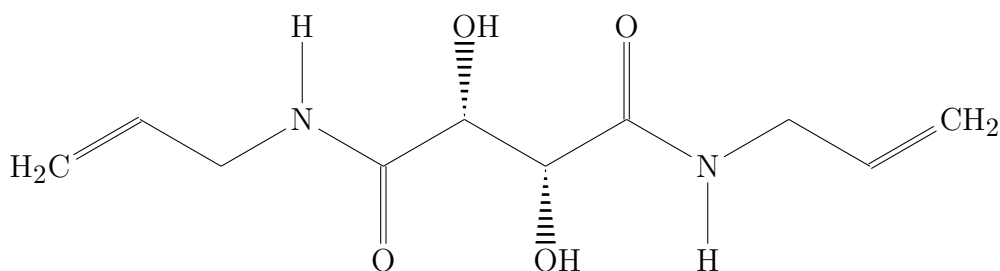
Akrylsyre (AAc) Monomeren akrylsyre (Engelsk: Acrylic acid, forkorta AAc) er brukt til å lage pH sensitive hydrogeler. Hydrogeler som inneheld akrylsyre vil ta til seg meir vatn i basisk miljø, sidan syregruppene då vil vere lada og elektrostatiske krefter fører til at dei støtes frå kvarandre. Akrylsyre lagar òg ein hydrogel som er sensitiv til ionestyrken [30]. Strukturen til akrylsyre er gitt i figur 10.



Figur 10: Akrylsyre (Acrylic acid, AAc)

Poly(NIPAM-co-AAc) Den co-polymere hydrogelen poly(NIPAM-co-AAc) er pH sensitiv. Høgare konsentrasjon av kryssbindaren DAT fører til mindre svelling [24]. Grunnen til dette er at høgare DAT konsentrasjon fører til mindre porer. I nøytral løysing har poly(NIPAM-co-AAc) eit svellingforhold på mellom 128 og 1503 (varierer med DAT konsentrasjon) med AAc konsentrasjon på 0,033 M. Poly(NIPAM-co-AAc) blir sterkare med høgare DAT konsentrasjon. Lagringsmodulen vart målt til mellom 400 og 1600 Pa med ein varierende DAT konsentrasjon frå 0,006 M til 0,143 M [24]. Desse målingane vart gjort ved å syntetisere hydrogelane direkte på plata i rheometeret.

Strukturformelen til DAT er gitt i figur 11.



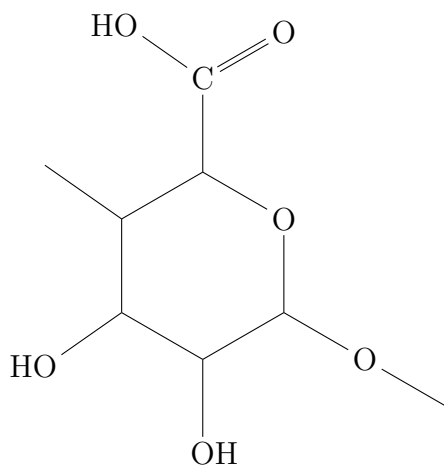
Figur 11: (+)-N,N-Diallyltartramide (DAT)

Alginat Alginat er ein naturleg polymer som kan utvinnast frå tang. Poly(NIPAM) med Na-alginat gir ein pH-sensitiv hydrogel [34]. I denne hydrogelen varierer svellingsforholdet mellom 9 og 18 etter kva pH som blir undersøkt. Svellingen varierer slik; den

sveller lite med låg pH, men på rundt pH 5 har den eit toppunkt, med høgare pH synker svellingsforholdet og har eit minimum på 6,5, og så stiger den og har eit toppunkt ved pH 7, for høgare pH-ar enn pH 7 synker svellingsforholdet.

Eit Na-alginat og Jern(III)klorid nettverk inni ein hydrogel gir ein meir solid hydrogel [35]. Elastisitetsmodulen for ein akrylamin-akrylsyre/Na-alginat hydrogel er under 1 MPa. Mens etter å ha lagt i ei Fe^{3+} løysing i 24 timar var den ca 10 MPa. Etter å ha lagt i ei Fe^{3+} løysing i 24 timar og ei NaCl løysing i 24 timar etter det var elastisitetsmodulen 22 MPa.

Alginat er eit polysakkarid, beståande av monosakkaridet i figur 12. Monomeren er ein heksanring, med eit karbon bytta ut med eit oksygen. Dette monosakkaridet kan ha mange konfigurasjonar, og alginat er ein samansetning av dei. Dei henger saman med eterbindingar.



Figur 12: Strukturen til monomeren som alginat er bygd opp av.

7 Eksperimentell design

Eksperimentell design er ein måte å planlegge forsøk slik at ein får mest mogleg informasjon ut frå så få som mogleg forsøk [36]. Det er ein underkategori av kjemometri, som er matematiske og statistiske metodar for å tolke måleresultat.

Eksperimentell design er ein måte å variere fleire variablar samtidig, utan å få problem med korrelasjon mellom variablar. Den største fordelten med å gjere forsøk multivariat er at det reduserer mengde forsøk. Det er òg mogleg å sjå på vekselvirkningar mellom variablar. Problemet med korrelasjon mellom variablar vert løyst med å systematisk variere variablane om kvarandre [37].

7.1 Faktoriell design med to nivå

Ein måte eksperimentell design blir brukt er ved å køyre faktorforsøk med to nivå. Det blir variert fleire variablar (faktorar) på to nivå, høgt nivå (+) og lågt nivå (-). Variablane blir koda, høgt nivå er +1 og lågt nivå er -1 [38]. Eksperimentene vert så køyrd slik at alle mulige kombinasjonar av desse variablane blir prøvd. Den enklaste måten å illustrere bruken av faktoriell design er ved hjelp av eit eksempel, dette eksempelet er lånt frå ei tidligare masteroppgåve ved Universitetet i Bergen [39]. Her blir det sett på bruk av faktorforsøk til å optimere ein kjemisk prosess. Variablane som vert valgt er katalysator konsentrasjon, temperatur og reaksjonstid. Nivåa er gitt i tabell 1.

Tabell 1: Høgt og lågt nivå definert for dei forskjellige faktorane i eksempelet.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : Katalysator konsentrasjon(%)	0,1	0,3
x_2 : Temperatur (°C)	60	80
x_3 : Reaksjonstid (t)	20	40

Det blir så satt opp ei designmatrise. Der blir både temperatur, tid og katalysator konsentrasjon variert rundt kvarandre i alle moglege kombinasjonar. 3 variablar og 2 nivå per variabel gir det som vert kalla ein 2^3 faktoriell design (fd), der blir det køyrd 8 forsøk. Designmatrise for forsøket er gitt i tabell 2.

Tabell 2: Designmatrise for eksempelet, ein 2^3 fd.

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	-	-	-	+	+	+	-	73
2	+	-	-	-	-	+	+	71
3	-	+	-	-	+	-	+	79
4	+	+	-	+	-	-	-	82
5	-	-	+	+	-	-	+	78
6	+	-	+	-	+	-	-	89
7	-	+	+	-	-	+	-	83
8	+	+	+	+	+	+	+	93
	2,75	3,25	4,75	0,50	2,50	-1,00	-0,75	81

7.1.1 Vekselvirkningar

Vekselvirkning mellom variablar er gjensidig innvirkning mellom variablar [37]. To variablar kan gi større eller mindre utbytte saman enn det som er forventa i forhold til utbytte dei gir kvar for seg. Om ein ser vidare på eksempelet over så kan det vera slik at høgare katalysator konsentrasjon er gir høgare utbytte og at lenger reaksjonstid er gir høgare utbytte. Tilsaman kan desse to effektane ha ein ekstra positiv eller negativ effekt. Dei kan forbetre kvarandre og gi eit høgare utbytte enn det som er forventa frå kvar av dei. Eller dei kan hemme kvarandre og få eit lågare utbytte enn det som er forventa. Vekselvirkningar for reaksjonar finnest på følgande måte. Vekselvirkningen til variablane x_1 og x_2 finnes ved å lage ei kolonne x_1x_2 i designmatrisa og fyller den ved å gange saman kolonnene til x_1 og x_2 . Effekten av vekselvirkningar reknast ut på same måte som effekten til hovudfaktorar. Dette er forklart i avsnittet under.

7.2 Utrekning av effektar

Resultatet frå kvart forsøk vart sett inn i designmatrisa under y. For å bestemme kva variablar som påvirker resultatet, må effekten til dei forskjellige variablane finnast. Eksempelet over der det blir sett på ein kjemisk prosess, er resultatet prosentutbytte. Kva variablar som fører til høgare prosentutbytte finnes ved å gange kolonna til variabelen med resultatkolonna (y), og ta gjennomsnittet. Formel (3) viser utrekning av b_1 som

er effekten til x_1 . Formel (4) viser formelen for utrekning av effekten til x_2 .

$$b_1 = \frac{1}{8}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) \quad (3)$$

$$b_2 = \frac{1}{8}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) \quad (4)$$

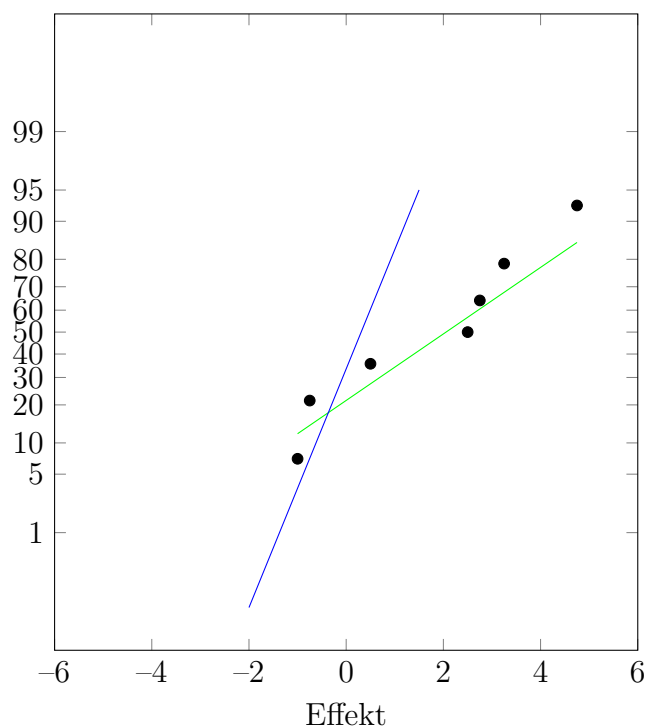
Effektane vart sett inn i formel (5), som er ein modell på forsøket og kan brukast til å predikere utfallet av andre forsøk. b_0 er gjennomsnittet av y (\bar{y}). Modellen kan forenklast ved å fjerne ikkje signifikante effektar.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (5)$$

7.2.1 Fjerning av ikkje signifikante effektar frå modellen

For fullstendige faktor forsøk vert det antatt at tre-faktor vekselvirkningar ikkje er signifikante og alle effektar som er mindre eller like store som den vert fjerna frå modellen. Det er òg mogleg å fjerne effektar ved hjelp av eit normalplott. Då vert effektane som ikkje passer inn i normalplottet antatt å vera signifikante. Figur 13 er eit normalplott frå eksempelet. Her vert det teikna ei rett linje som best beskriver punkta i plottet. Den grøne linja prøver å beskrive alle punkta, mens den blå beskriver dei som er nærme null. Ser ein på den blå linja, skiller fleire av effektane til variablane seg ut. Alle hovudeffektane og vekselvirkningen x_1x_3 er signifikante. Formel (6) viser den ferdige modellen frå dette eksempelet. Dette betyr at i dette forsøket får ein betre resultat med å ha alle variablane på høgt nivå.

$$\hat{y} = 81 + 2,75x_1 + 3,25x_2 + 4,75x_3 + 2,50x_1x_3 \quad (6)$$



Figur 13: Normalplott av effektane til variablene i eksempelet.

7.3 Redusert faktoriell design

Eit forsøk med mange variablar gir mange forsøk sjølv om det kun er to nivå per variabel. Antall forsøk dobbles for kvar ny variabel som blir lagt til, 3 variablar gir 8 forsøk, 4 variablar gir 16 forsøk, 5 variablar gir 32 forsøk og så vidare.

Det vert jobba vidare med eksempelet frå tidlegare. Det er vanlegvis ikkje noko problem å utføre 8 forsøk, men det går ofte ann å redusere mengda forsøk utan at det går i stor grad på bekostning av resultatane. Det går ann å bruke *reduisert faktoriell design*. I staden for å køyre ein 2^3 fd med 8 forsøk, kan ein køyre ein 2^{3-1} fd med 4 forsøk, 2 nivå, 3 variablar, ein av desse er generert. Det som vert gjort er at oppsettet på variabel x_3 genereres av x_1 og x_2 . Kolonnene til x_1 og x_2 vert ganga saman for å lage kolonna til x_3 . Designmatrisa for eit 2^{3-1} fd er gitt i tabell 3. Når ein eller fleire variablar vert generert, blir det overlapp mellom hovudeffektar og vekselvirkningar. Om ein effekt vert funne til å vera signifikant, er det ikkje mogleg å vite 100% sikkert om det er hovudeffekten eller vekselvirkningen den overlapper med som er signifikant.

Dette eksempelet viser veldig tydeleg dei negative tingane med redusert faktoriell design.

Tabell 3: Designmatrise for ein 2^{3-1} fd, resultat og utrekna effektar frå eksempelet.

	$x_1 = x_2x_3$	$x_2 = x_1x_3$	$x_3 = x_1x_2$	y
1	-	-	+	78
2	+	-	-	71
3	-	+	-	79
4	+	+	+	93
	1,75	5,75	5,25	80,25

Viktig informasjon kan gå tapt når effektar overlapper. Modellen for desse resultata ville blitt som i formel (7). Samanlikna med formel (6) er effekten til x_1 fjerna og vekselvirkningen x_1x_3 . x_1x_3 overlapper med x_2 , som gjer den kunstig høg.

$$\hat{y} = 80,25 + 5,75x_2 + 5,25x_3 \quad (7)$$

8 Apperatur og instrument

8.1 Skanningelektronmikroskop SEM

Eit Zeiss Supra 55VP Scanning Electron Microscope (SEM) vart nytta til å sjekke overflatene av platene med ein opp til 50 000 gongar forstørring. Elektronmikroskopet har moglegheit til å forstørre opp til 1,5 millionar gongar[40]. Supra 55VP er ein SEM som bruker ein “field emisjon gun” som elektron kjelde. Nokre av detektorane mikroskopet bruker er ein backscatter elektron detektor, energi spredande røntgen spektroskopi (EDS) og bølgelengde spredande røntgen spektroskopi (WDS). Mikroskopet har og ein STEM detektor, som er ein detektor som kombinerer nokre av eigenskapane til eit skanning og eit transmisjons elektron mikroskop.

8.2 Transmisjon elektronmikroskop TEM

Eit JEOL 2100 transmisjonsmikroskop (TEM) med STEM detektor vart nytta til å sjå på partiklane i løysinga og strukturane som vart skrappt av platene. Det vart tatt bilder med opp til 100 000 gongar forstørrelse, men TEM-en kan ta bilder med opp til 1,2 millionar gongar forstørrelse [41].

8.3 Karbon coater

Ein Agar turbo karbon coater vart nytta til å gjera strukturane leiande, slik at dei kunne analyserast med SEM. Karbon coateren bygger opp eit vakuum med ein turbopumpe, før den strør eit karbon lag over prøvane. Vakuomet fører til a det blir lagt eit jamnt lag med karbon [42].

8.4 Rheometer

Eit Malvern Kinexus rheometer vart brukt til å måle lagringsmodulen til hydrogelane. Dette rheometeret har eit roteringsystem. Her vert prøven holdt mellom to flater og rotert. Det går ann å køyre målingar med fullstendig rotasjon eller oscillasjon. Det er mange målingar som går ann å gjere med eit rheometer. Det går ann å måle skjæringsmodul, lagrings og tapsmodul, ved forskjellig deformering og frekvens. I dette prosjektet blir det brukt eit kjege plate system til å gjere oscillasjonsmålingar for å finne lagringsmodulen til hydrogelen.

Liste over mindre labutstyr som vart nytta i oppgåva finnes i appendiks A.

9 Kjemikalier

Under følger lister over kjemikaliane brukt i dei forskjellige forsøka. Forkortelse for namnet og kor reint kjemikaliet er står i paranes.

9.1 Kjemikalier til silikaforsøka

- Etanol (96%)
- Ammoniakk NH_3 (25%)
- Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ($\geq 99\%$)
- Tetraethoxysilane (TEOS) ($\geq 99\%$)

9.1.1 Kjemikalier til multiindikatoren

- Etanol (96%)
- Metyloransje
- Metylraud
- Bromotylblå
- Fenoftalein

9.1.2 Bufferløysningane

- pH 4.00, 30 ml, Metrohm analysis
- pH 9, capsules 100 ml.

9.2 Kjemikaliar til hydrogelforsøka

- N-isopropylakrylamide (NIPAM) (97%)
- Akrylsyre (Acrylic acid, AAc) (99%)
- (+)-N,N-Diallyltartramide (DAT) ($\geq 99\%$)
- Ammonium persulfat (APS) ($\geq 98\%$)
- N,N,N',N'-Tetramethylenediamine (TEMED) ($\geq 99,5\%$)
- Na-alginat
- Jern(III)klorid FeCl_3
- Natriumklorid NaCl

9.2.1 Kjemikaliar til bufferløysingane

- Borsyre
- Sitronsyre
- Natriumfosfat Na_3PO_4

10 Eksperimentell prosedyre

10.1 Bruk av eksperimentell design

I dette prosjektet vart eksperimentell design nytta for å redusere mengde forsøk som var nødvendig å utføre. I eksperimentell design blir variablane variert på ein slik måte at ein får mest mogleg resultat med så få forsøk som mogleg.

I forsøka i dette prosjektet vart eksperimentell design brukt på følgande måte. Ut frå oppskriftene som vart brukt, vart det vald tre til fem variablar, og eit høgt og eit lågt nivå for kvar av variablane. Det vart satt opp ei designmatrise for forsøket og laga ein forsøksplan ut i frå denne. Designa som vart køyrd var 2^3 , 2^{4-1} og 2^{5-2} faktoriell design, som all gir 8 forsøk. Designmatrise for eit 2^{4-1} er vist i tabell 4.

Resultata for forsøka vart sett inn i designmatrisa under y og effektane til dei forskjellige variablane/ vekselvirkningane vart rekna ut. Det vart vald relevante effektar ved å lage normalplott, eller ved å anta at trefaktors vekselvirkningar ikkje er relevante og andre effektar som er like store eller mindre vart antatt å vera støy. Det vart sett opp ein modell med gjennomsnitt og dei relevante effektene.

Tabell 4: Eksempel på ei 2^{4-1} designmatrise.

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1x_2 = x_3x_4$	$x_1x_3 = x_2x_4$	$x_1x_4 = x_2x_3$	y
1	-	-	-	-	+	+	+	
2	+	-	-	+	-	-	+	
3	-	+	-	+	-	+	-	
4	+	+	-	-	+	-	-	
5	-	-	+	+	+	-	-	
6	+	-	+	-	-	+	-	
7	-	+	+	-	-	-	+	
8	+	+	+	+	+	+	+	

10.2 Syntese av mesoporøse silikastrukturar

Det vart laga silikastrukturar med utgangspunkt i oppskrifta til Teng et. al. [5]. For å sjekke kva parameterar som påvirka strukturen til silikastrukturen, vart det valgt fleire

variablar og køyrd multivariate forsøk. Variablane som vart valgt var CTAB/TEOS forhold, etanol/vatn volumforhold, ammoniak konsentrasjon og reaksjonstid. Det vart òg gjort forsøk med temperatur som variabel.

Forsøka vart gjort på følgande måte. Det vart vegd inn 0,037-0,052 g surfaktant (CTAB) og tilsett etanol og vatn (tilsaman 42 ml), slik at det skulle lagast miceller. Reaksjonen er basisk katalysert, det vart tilsett NH_3 slik at konsentrasjonen i løysinga var 2-20 mM. 40 μl TEOS vart så tilsett under omrøring. Det vart lagra stille i vassbad, varmeskap eller avtrekkskap på 20-80 °C i 3 til 72 timar. Under lagringen sto det ei glassplate i løysinga som silikastrukturen skulle vekse på. Desse glasplatene var på forhand vaska i 10 M NaOH i 10 timar og skylt i ionebytta vatn.

Etter reaksjonen var ferdig vart platene tatt ut av behaldarane. Dei fekk kjøle seg ned i nokre minutt før dei vart dyppa i ionebytta vatn for å fjerne surfaktanten. Dei vart så tørka i varmeskap på 100 °C i 12 timar.

Aukt mengde CTAB For å sjå om det vart tydlegare porer ved høgare CTAB konsentrasjon vart det gjort forsøk med 5, 10 og 15 gongar CTAB konsentrasjon. For desse forsøka vart det òg gjort nokre forsøk med høgare mengde TEOS for å holde CTAB/TEOS forholdet likt. I desse forsøka vart dei andre variablane holdt konstant; etanol/vatn forholdet var 10/32, NH_3 konsentrasjonen 20 mM, reaksjonstida var 24 timar og temperaturen var 60 °C.

10.2.1 Karakterisering av silikastrukturar vha elektronmikroskop

For å finne ut korleis strukturane såg ut på nanonivå vart strukturane kontrollert i eit skanning elektronmikroskop (SEM). For at det skal vera mogleg å ta sjå på ein struktur i SEM, må den kunne leie straum. Strukturen vart gjort leiane med å legge eit lag karbon over den. Ein Agar Turbo Carbon Coater vart brukt til det.

Det vart tatt bilete med SEM med opp til 50 000 gongar forstørring. To forskjellige detektorar vart brukt, SE2 og Inlens. SE2 vart i hovudsak brukt på bildene som vart tatt med ein opp til 10 000 gongar forstørring, Inlens vart brukt på bildene som var tatt med større forstørring enn 10 000.

Frå SEM bildene vart det valgt ut strukturar som såg interessante ut. Prøvane vart

gitt resultat etter kor mykje av denne strukturen som vart funne, og det vart rekna ut kva variablar som førte til danning av denne strukturen.

Det vart òg brukt eit transmisjons elektronmikroskop (TEM) for å sjå på strukturane. Preparering av prøvar til TEM vart gjort på følgande måtar. Strukturen vart skrapa av glasplatene med ein kniv, for så å bli tilsett etanol. Løysingen vart blanda og det vart tatt ut ein drope og lagt på ein prøvehaldar til TEM. Dropen låg der i 5 sekund, for så å bli fjerna med eit filterpapir. Prøven fekk tørke i 30 minutt før den blei sett på med TEM. Det vart òg sett på prøvar frå reaksjonsblandinga. Her vart det tatt ut ein drope av reaksjonsblandinga etter reaksjonen var ferdig, den vart lagt på ein prøvehaldar til TEM i 5 sekund, og fjerna med eit filterpapir. Desse prøvane måtte tørke i 2 timar på prøvehaldaren sidan reaksjonsblandinga inneholdt mykje vatn. Det vart tatt bilder med TEM med opp til 100 000 gongar forstørring.

10.3 Inkorporering av pH-indikator i den mesoporøse silika strukturen

For å lage ein alternativ pH-målar, vart multiindikator inkorporert i silikastrukturen. Inkorporering av multiindikator vart gjort på to ulike måtar; under reaksjonen og etter reaksjonen.

Multiindikatoren vart laga med utgangspunkt i oppskrifta i “Vogel’s tetbook of quantitative inorganic analysis” [43]. Det vart blanda 0,001 g metyloransje, 0,03 g metylraud, 0,06 g bromothynol blå og 0,07 g fenoftalein, dette vart løyst i 100 ml 96% etanol.

Inkorporering under reaksjonen vart gjort ved å tilsette 5 ml multiindikator i reaksjonsblandinga samtidig med etanol og vatn. Sidan multiindikatoren er løyst i etanol, vart mengde etanol tilsett justert etter dette. Inkorporering etter reaksjonen vart gjort ved å la silikastrukturen stå i indikator i ein time, for så å bli tørka på nytt.

Når inkorporeringen var ferdig vart platene sett i bufferløysningar. Det vart brukt to bufferløysingar, ein med pH 4 og ein med pH 9. Platene vart sett i ei bufferløysning i nokre sekund, for så å bli vaska og sett i den andre bufferløysinga. Dette vart gjort får å sjå om dei skifta farge og får å sjå om indikatoren lak frå platene.

Det vart gjort to ulike inkorporeringsforsøk i denne oppgåva. Den eine vart gjort med ulik reaksjonstid (3 og 24 timar) for å sjå om lenger reaksjonstid førte til at indikatoren

hang betre fast. Dei andre variablane vart holdt konstante; temperaturen var 60 °C, NH₃ konsentrasjonen var 20 mM, 10 ml etanol og 32 ml vatn, mengde CTAB 0,037 g og mengde TEOS var 40 µl.

Det andre forsøket vart gjort med høgare mengde CTAB (0,26 - 0,52 g). Dei andre variablane vart holdt konstante; temperaturen var 60 °C, NH₃ konsentrasjonen var 20 mM, 10 ml etanol og 32 ml vatn, reaksjonstida var 24 timar og mengde TEOS var 40 µl.

10.4 Syntese av poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM)

Hydrogelen poly(NIPAM-co-AAc) vart laga med utgangspunkt i arbeidet til Wisniewska et. al. [24]. For å sjekke kva parameterar som påvirka strukturen til hydrogelen vart det valgt fleire variablar og køyrd multivariate forsøk. Variablane som vart valgt var AAc/NIPAM forhold, DAT konsentrasjon og APS/TEMED konsentrasjon. APS og TEMED er eit redoks par og konsentrasjonen av dei skal derfor vera lik. Det vart køyrd 2³ faktor forsøk. Kor stiv hydrogelen var etter reaksjonen vart notert og det vart sett som resultat og det vart køyrd ei multivariat analyse for å sjekke kva variablar som påvirka kor stiv hydrogelen var.

Det vart laga stamløysingar av NIPAM, APS og DAT. AAc og TEMED er væsker, det var derfor ikkje det nødvendig å lage stamløysingar av desse. Konsentrasjonane til kjemikaliane og stamløysingane og konsentrasjonsområdet til alle hydrogelane som er laga i dette prosjektet er gitt i tabell 5.

Poly(NIPAM-co-AAc) vart laga med å blande monomerane NIPAM og AAc, kryssbindaren DAT og den eine initiatoren APS. Mengden ionebytta vatn tilsett vart justert slik at det alltid vart tilsaman 5 ml vatn. Løysinga vart behandla i ultralydbad i 10 min. Deretter vart løysinga bobla med nitrogen i 5 min. Den andre initiatoren TEMED vart tilsett. Reaksjonen fekk gå i 24 timar, slik at det blei laga ein hydrogel. Denne hydrogelen vart så lagt i vatn. For syntesene av poly(NIPAM-co-AAc) var konsentrasjonen av kjemikaliane følgande: NIPAM konsentrasjonen var 0,61-0,67 M, AAc konsentrasjonen var 29,2-70,1 mM, DAT konsentrasjonen var 9,0-98,0 mM, APS og TEMED hadde alltid lik konsentrasjon, den var 16-32 mM.

Tabell 5: Konsentrasjonen til stamløysingane og kjemikaliane brukt til å lage poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM). AAc og TEMED er væsker, NIPAM, APS og DAT er stamløysingar. Konsentrasjonområdet til hydrogelane som er laga er òg oppgitt.

	Konsentrasjon i kjemikaliet eller stamløysinga (M)	Konsentrasjon i hydrogelane (mM)
NIPAM	1,24	610-670
AAc	14,6	29,2-70,1
APS	2,19	16,0-32,0
TEMED	6,67	16,0-32,0
DAT	0,54	7,84-148

Poly(NIPAM) Det vart laga poly(NIPAM) for å kunne samanlikne poly(NIPAM-co-AAc) med den i svellingsforaøka og dei rheologiske målingane. Poly(NIPAM) vart laga på tilsvarande måte som poly(NIPAM-co-AAc), men utan å tilsette AAc. Forsøka med Poly(NIPAM) hydrogel vart gjort med kun DAT konsentrasjon som variabel. DAT konsentrasjonen var 36,7-148 mM. NIPAM konsentrasjonen var 670 mM, APS og TEMED konsentrasjonen var 16,0 mM.

10.4.1 Forming av poly(NIPAM-co-AAc)

For å kunne måle ein forskjell i svelling som lengde (cm eller mm) vart poly(NIPAM-co-AAc) forma til lange trådar.

Poly(NIPAM-co-AAc) vart laga med same oppskrift før, gitt i avsnitt 10.4, med unntak av lagringen. Etter TEMED vart tilsett vart løysinga overført til sprøyter. Der gjekk reaksjonen, og etter gitte tider vart det tatt ut ein hydrogel prøve. Det vart gjort fleire forsøk, eit der det vart tatt ut prøve kvart 30. minutt i 2 timar, og eit der det blei tatt ut prøve etter 40, 60 og 80 minutt. Konsistensen på hydrogelen som vart tatt ut vart notert. Prøvane vart lagra på glasplater, og der fekk reaksjonen gå til den var ferdig (tilsaman 24 timar). Hydrogelane vart så lagt i vatn i 24 timar. Deretter vart hydrogelane studert for å sjekke om dei hang saman. I desse forsøka varierast kun DAT konsentrasjon. DAT konsentrasjonen var 7,84-39,2 mM. NIPAM konsentrasjonen var 670 mM, AAc konsentrasjonen var 29mM, APS og TEMED konsentrasjonen var 16,0

mM.

10.4.2 Hydrogeler med Na-alginat og Jern(III)klorid

Liang et. al. rapporterte nyleg at eit Na-alginat/ Fe^{3+} aukte styrken på ein hydrogel [35], dette vart anvendt på poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc).

Det vart laga poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) på nesten tilsvarende måte som over. Forskjellen var at det vart tilsett Na-alginat samtidig med monomerane, og etter reaksjonen var ferdig, vart hydrogelane lagt i ei 0,06 M FeCl_3 løysing i 24 timar, for så å bli lagt i ein 0,15 M NaCl løysing i 24 timar.

Konsentrasjonane av kjemikaliane i Na-alginat forsøka var 0,67 M NIPAM, 36,7 mM DAT og 16 mM APS og TEMED. AAc konsentrasjonen var 29,2 mM i poly(NIPAM-co-AAc).

Na-alginat er ein vassløseleg polymer, men den er vanskeleg å løyse, fordi Na-alginat blir veldig klissete i vatn. For å unngå problemet med løyselegheita til Na-alginat, vart det laga ei stamløysing. Den vart laga ved å vege inn 3,8849 g Na-alginat og blande den i 58 ml vatn. Denne vart rørt både manuelt og vha. magnetrørar. Det vart vegd inn 1 g Na-alginat løsing, og tilsett alle kjemikaliane untatt TEMED. Reaksjonsblandinga vart så sett på omrøring i 1 time, før den vart sett i ultralydbad, nitrogenbobla og tilsett TEMED.

Det vart laga to ulike poly(NIPAM) hydrogeler. Poly(NIPAM) med Na-alginat og poly(NIPAM) med Na-alginat og Jern(III)klorid. Det samme vart gjort for poly(NIPAM-co-AAc), ein med Na-alginat og ein med både Na-alginat og Jern(III)klorid. Hydrogelane med Na-alginat utan Jern(III)klorid vart laga for samanlikning og fordi poly(NIPAM)/Na-alginat er rapportert som ein pH-sensitiv hydrogel [34].

10.5 Testing av pH-effektar på hydrogelane

For å teste pH effektar på dei forskjelligehydrogelane vart dei delt i bitar, og tørka i romtemperatur i 3 døgn. Dei tørre hydrogelane vart vegd og lagt i forskjellige bufferløysingar, med pH 4, 6, 8 og 10. Hydrogelane fekk ligge i bufferløysningane i 24 timar for så å bli vegd igjen. Svellingsforhold vart rekna ut med formel (8), m_t er massen til

den tørre hydrogelen og m_v er masse til den våte hydrogelen. Svellingsforhold er eit vanleg mål på kor mykje ein hydrogel sweller, kor mykje vatn den tar til seg.

$$\text{Svellingsforhold} = \frac{m_v}{m_t} \quad (8)$$

Bufferløysingar Etter oppskrifta til Carmody [44] vart det laga bufferløysingar med ulik pH. Det vart laga to løysingar A (syre) og B (base), og dei vart blanda i ulike forhold for å lage bufferar med ulik pH. Syreløysinga er 0,200 M borsyre og 0,050 M sitronsyre. Baseløysinga er 0,100 M natriumfosfat (Na_3PO_4). I tabell 6 er det gitt mengde av løysing A og B som skal brukast til å lage bufferløysingane med ulik pH og ionestyrken deira.

Tabell 6: Mengde tilsett av løysing A og B i bufferløysingane med ulik pH, og ionestyrken til bufferløysingane.

pH	Løysing A (ml)	Løysing B (ml)	Ionestyrke (mol/l)
4	155	45	0,14
6	118	82	0,25
8	85	115	0,35
10	54	146	0,44

Statistikk Det vart gjort statistiske analysar for å sjekke om variasjonane mellom målingane var signifikant. Det vart gjort to sidige F-testar med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket til forsøka var like. Det vart så gjort to sidige T-testar med 95% konfidensintervall for å samanlikne middelveidien til dei forskjellige pH-ane eller prøvane [45].

10.6 Rheologisk karakterisering av hydrogelane

Rheologiske målingar vart gjort med eit Malvern Kinexus rheometer med eit kjegele plate system. Det vart gjort ein vibrasjon (oscillasjon) amplitude sweep test med deformasjon (strain) på 0,01-5% og konstant frekvens på 2 Hz ved 25 °C for å finne det lineære viskoelastiske området. Det vart så gjort ein vibrasjons frekvens sweep med

frekvens mellom 10 og 0,1 Hz, med ein konstant deformering på 1 %, for å bestemme lagringsmodulen til hydrogelane.

Målingane vart gjort på ferdig syntetiserte hydrogelar som hadde fått svella i minimum 24 timar. Mellomrommet mellom plata i rheometeret og der hydrogelen blei plassert vart justert i forhold til tjukkelsen på hydrogelen, slik at hydrogelen vart komprimert, men ikkje øydelagt.

Alle hydrogelane som vart gjort rheologiske målingar av hadde lik NIPAM konsentrasjon på 670 mM, DAT konsentrasjon på 0,037 mM, APS og TEMED konsentrasjon på 16 mM og dei som inneholdt AAc hadde ein konsentrasjon på 29,2 mM.

11 Resultat silika-forsøk

I denne delen av oppgåva har silikastrukturar blitt syntetisert med sol-gel prosessen. Dei fleste forsøka er gjort multivariat, og resultat i eit forsøk har ført til endringar av nivå på variablar til neste forsøk. Strukturane har blitt karakterisert ved hjelp av elektronmikroskop (SEM og TEM). Strukturane har blitt inkorporert med pH indikator. Fleire SEM og TEM bilder enn dei som er vist i rapporten er gitt i vedlegg D og E. Designmatrisene til forsøka er gitt i vedlegg B.

11.1 Resultat frå produksjon av silikastruktur

Multivariate silikaforsøk; a, b og c

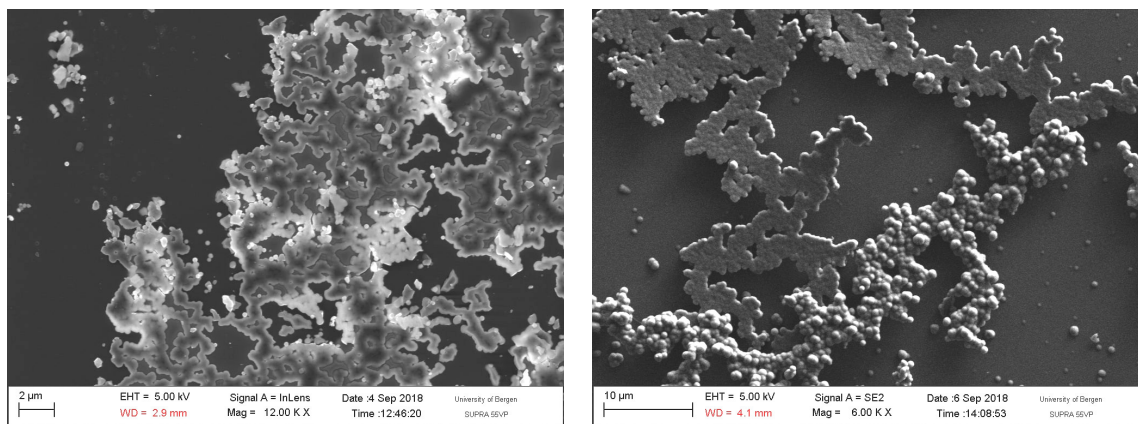
Tabell 7 viser høgt og lågt nivå for dei forskjellige variablane i forsøk a, b og c. Tabell 8 viser dei utrekna effektane for variablane ved i dei forskjellige forsøka. Forsøk a ser på ulike kvalitetar med silikastrukturane, partikkelstørrelsen og mengde samanhengande silikafilm. Forsøk b ser på kva som fører til danning av sin spesiell struktur, som ser ut som barnåler/granbar. Forsøk c ser på danning av samanhengande silikafilm.

Tabell 7: Lågt (-) og høgt (+) nivå for variablane i forsøk a, b og c.

Variablar	a		b		c	
	-	+	-	+	-	+
x ₁ : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4	1,0	1,4	1,0	1,4
x ₂ : Etanol/vatn volum forhold	0,2	0,4	0,1	0,2	0,20	0,31
x ₃ : Amoniakk konsentrasjon (mM)	2	20	10	20	10	20
x ₄ Reaksjonstid (timar)	24	48	3	48	3	24

Tabell 8: Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane i silikaforsøk a b og c. 2^{4-1} fd

	a -partikkelstørrelse	a - film	b - granbar	c - film
\bar{y}	443	0,625	0,75	0,625
x_1	-41	0,125	0,25	0,125
x_2	221	-0,375	-0,50	-0,375
x_3	-28	-0,125	0,25	0,125
x_4	58	-0,125	0,50	0,125
$x_1x_2 = x_3x_4$	-43	0,125	0	0,125
$x_1x_3 = x_2x_4$	25	-0,125	-0,25	0,125
$x_1x_4 = x_2x_3$	25	-0,125	0	0,125



(a) Forsøk a, prøve 2. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk a, prøve 8. 6000 gongar forstørra.

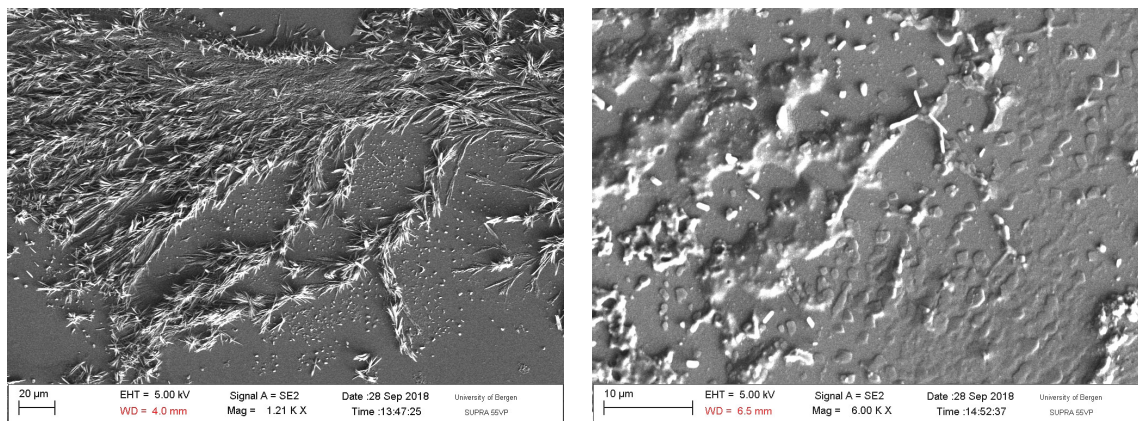
Figur 14: SEM bilde frå prøve 2 og 8 frå silikaforsøk a.

Forsøk a Figur 14 er SEM bilder av to av prøvane i silikaforsøk a. Frå dei utrekna effektane i tabell 8 vert dei signifikante vald og sett inn i formlane under. \hat{y} for å estimere partikkelstørrelse er gitt i formel (9) og \hat{y} for å estimere filmdannelse er gitt i formel (10).

$$\hat{y} = 443 + 221x_2 \quad (9)$$

$$\hat{y} = 0,625 - 0,375x_2 \quad (10)$$

Formlane (9) og (10) viser at stort etanol/vatn forhold (x_2), altså etanol konsentrasjon, fører til større partiklar, og mindre filmdanning.



(a) Forsøk b, prøve 2. 1210 gongar forstørra. (b) Forsøk b, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

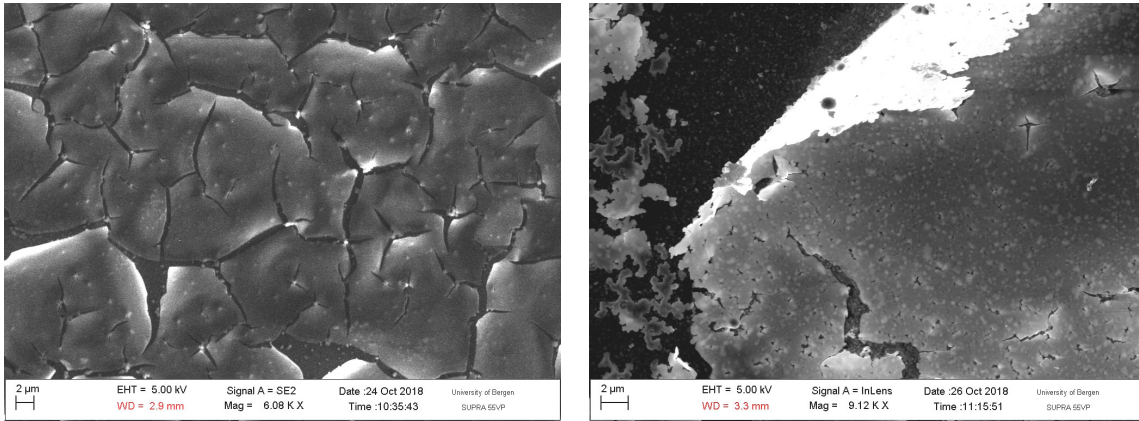
Figur 15: SEM bilde frå prøve 2 og 4 frå silikaforsøk b.

Forsøk b Figur 15 er SEM bilder av to av prøvane i silikaforsøk b. I forsøk b vart det danna ein spesiell struktur. Denne strukturen ligner på greiner med barnåler. For å bestemme kva som førte til danning av denne strukturen vart mengde av denne strukturen valgt som resultat for dette silika forsøket. Verdien 0 blei definert som ingen danning av slik struktur, 1 er noko danning av denne strukturen og 2 er mykje danning av denne strukturen. Frå dei utrekna effektane i tabell 8 vert dei signifikante vald og sett inn i formlane under. Effektane i dette forsøket er ganske normalfordelte, men to av variablane kan vera signifikante. \hat{y} for mengde danna av barnålstrukturen er funne i formel (11).

$$\hat{y} = 0,75 - 0,5x_2 + 0,5x_4 \quad (11)$$

Formel (11) viser lågt etanol/vatn forhold (x_2) og lang reaksjonstid (x_4) fører danning av denne barnål-lignande strukturen.

Forsøk c Figur 16 er SEM bilder av to av prøvane i silikaforsøk c. I dette forsøket vart det sett på danning av silikafilm, på tilsvarende måte som i forsøk a. Frå dei



(a) Forsøk c, prøve 2. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk c, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

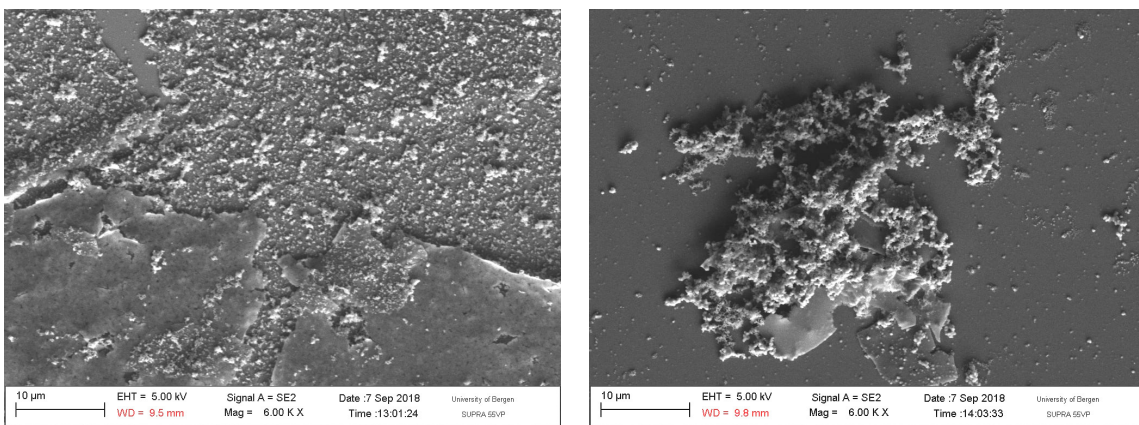
Figur 16: SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk c.

utrekna effektane i tabell 8 vert dei signifikante vald og sett inn i formlane under. \hat{y} for mengde silikafilm danna av er funne i formel (11).

$$\hat{y} = 0,625 - 0,375x_2 \quad (12)$$

Formel (12) viser lågt etanol/vatn forhold (x_2) fører til meir danning av silikafilm.

Tid som variabel; forsøk d

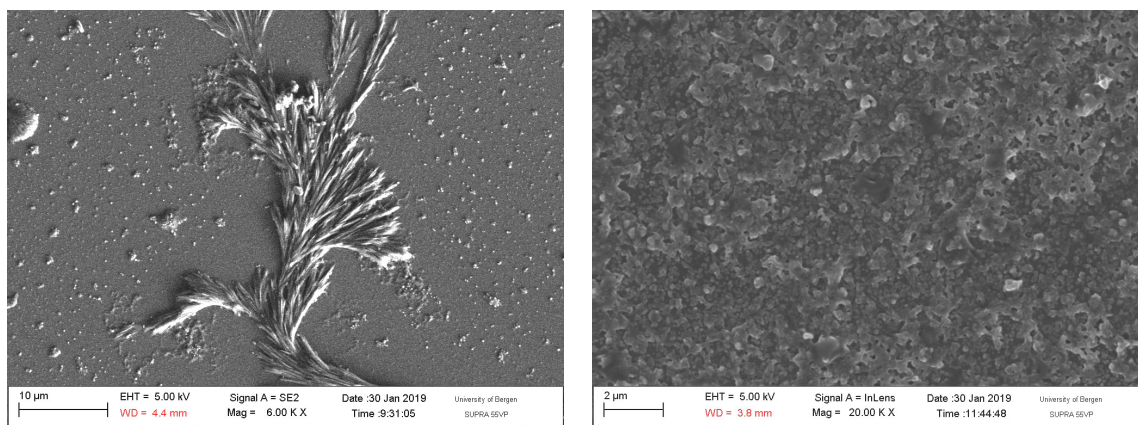


(a) Forsøk d, prøve 1. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk d, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

Figur 17: SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk d.

Figur 17 er SEM bilder av to av prøvane i silikaforsøk d, forsøket der berre tida var ein variabel. Figur 17a er eit bilde av strukturen etter å ha få vokst i 3 timar. Figur 17b er eit bilde av strukturen etter den har vokst i 72 timar. Desse bilda visar tydeleg at når strukturen får reagere lenge, blir det ein uryddig stuktur som veks utover.

Ulike temperaturar; forsøk e og f

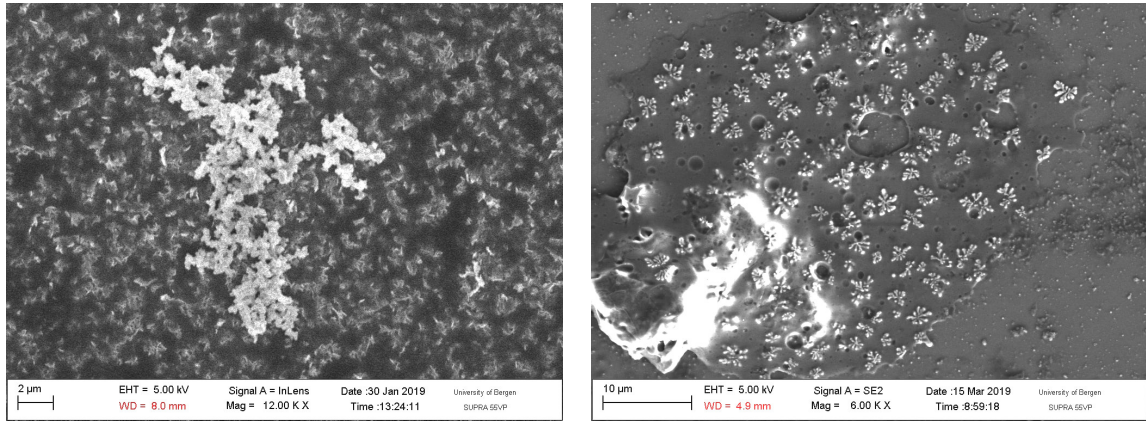


(a) Forsøk e, prøve 2. 12000 gongar forstørra. (b) Forsøk e, prøve 7. 9250 gongar forstørra.

Figur 18: SEM bilde frå prøve 2 og 7 frå silikaforsøk e.

Forsøk e Figur 18 viser bilder frå prøve 2 og 7 i silikaforsøk e. Desse forsøka er gjort ved romtemperatur i motsetning til dei fleste andre som er gjort ved 60 °C. Strukturane som blir funne her lignar på figurar funne ved andre temperaturar, men det har ikkje vekst like mykje struktur ved romtemperatur samanlikna med høgare temperaturar. Det er mogleg å sjå på glasplatene at det ikkje er danna mindre struktur på dei.

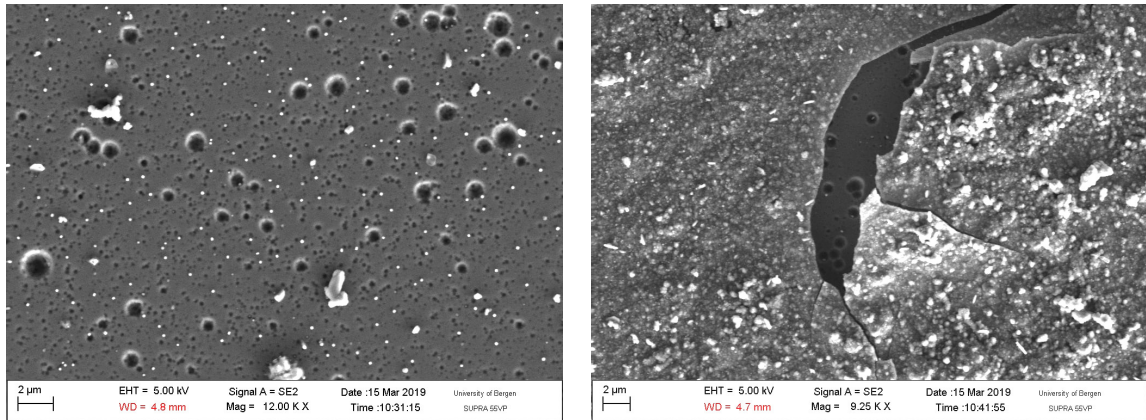
Forsøk f Figur 19 viser bilder frå prøve 1 og 7 i silikaforsøk f. Prøve 1 er laga ved 40 °C og prøve 7 er laga ved 80 °C.



(a) Forsøk f, prøve 1. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk f, prøve 7. 12000 gongar forstørra.

Figur 19: SEM bilde frå prøve 1 og 7 frå silikaforsøk f.

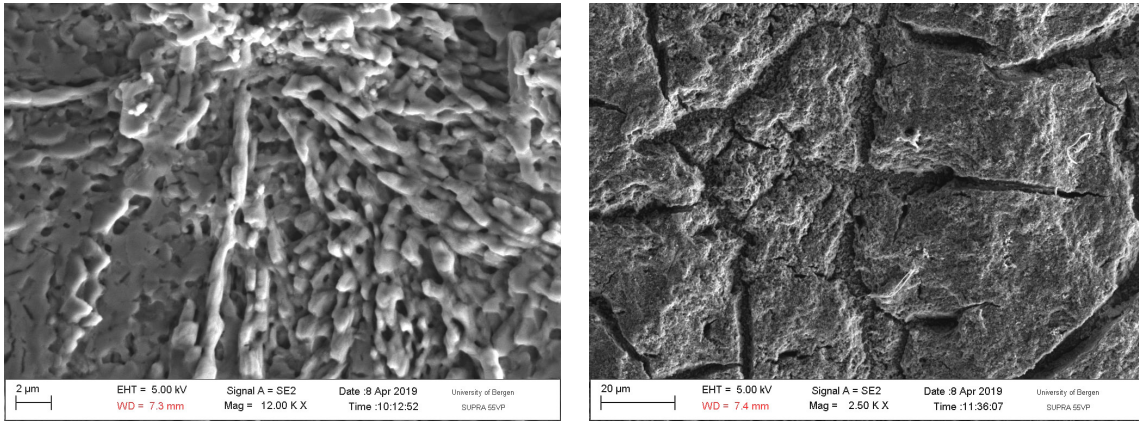
11.2 Aukt mengde CTAB



(a) Forsøk g, prøve 1. 12000 gongar forstørra. (b) Forsøk g, prøve 2. 9250 gongar forstørra.

Figur 20: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk g.

Forsøk g Figur 20 viser SEM bilder frå forsøk g som vart gjort med 10 gongar høgare CTAB konsentrasjon enn vanleg. Dette vart gjort for å sjå om det vart danna synlege porer med høgare CTAB konsentrasjon, sidan det ikkje hadde vore mogleg å observere porene tidlegare. Figur 20a viser eit område med synlege ujamne porer med diameter på $0,17\text{-}0,83\mu\text{m}$. Figur 20b viser eit område med struktur som som lignar på tidlegare laga strukturar, men med ei sprekk i strukturen. Under det ytterste laget ligger ein struktur lik den i figur 20a.



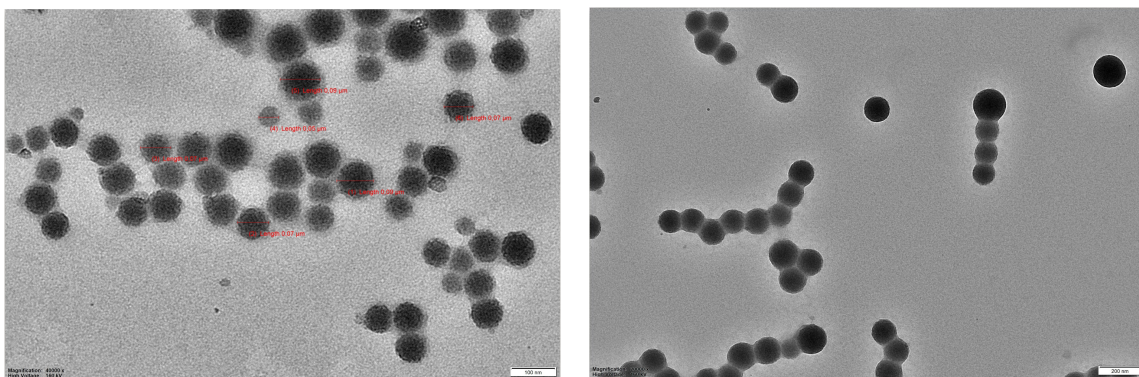
(a) Forsøk h, prøve 3. 12000 gongar forstørra. (b) Forsøk h, prøve 6. 2500 gongar forstørra.

Figur 21: SEM bilde frå prøve 3 og 6 frå silikaforsøk h.

Forsøk h Figur 21 viser SEM bilder frå prøve 3 og 6 i silikaforsøk h. Desse forsøka er gjort med 15 gongar høgare CTAB konsentrasjon enn vanleg. Figur 21a er av prøve 3, som er gjort med lik TEOS konsentrasjon som resten av silikaforsøka. Figur 21b er gjort med 10 gongar TEOS konsentrasjon.

11.3 TEM-bilder

11.3.1 TEM-bilder frå løysinga



(a) TEM-bilde frå løysinga prøve 3 forsøk f. (b) TEM-bilde frå løysinga prøve 4 forsøk f.

Figur 22: TEM-bilder frå løysinga i forsøk f.

Figur 22a og 22b viser TEM bilder frå løysinga i forsøk f. I tabell 9 er partikkelstørrelsen

til største og minste partikkel gitt, differansen mellom dei og gjennomsnittleg partikkelstørrelse i prøven. Tabell 10 gir høgt og lågt nivå for dei forskjellige variablane i forsøk f. Tabell 11 viser overlappsmønsteret og dei utrekna effektane til variablane. For differansane (y_2) er normalfordelte og det er derfor ingen av desse effektane som er relevante. For partikkelstørrelse (y_1) er effektane nesten normalfordelte, men $x_2 = x_1 x_5$ skiller seg ut.

Tabell 9: Partikkelstørrelse i løysinga frå TEM bilde, forsøk f. Alle verdiane gitt er i μm .

nr	Største partikkel	Minste partikkel	Differanse	Gjennomsnitt
1	0,03	0,01	0,02	0,02
2	0,04	0,03	0,01	0,03
3	0,09	0,05	0,04	0,07
4	0,14	0,10	0,04	0,12
5	0,08	0,06	0,02	0,07
6	0,11	0,04	0,07	0,06
7	0,19	0,12	0,07	0,15
8	0,10	0,05	0,05	0,09

Tabell 10: Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk f.

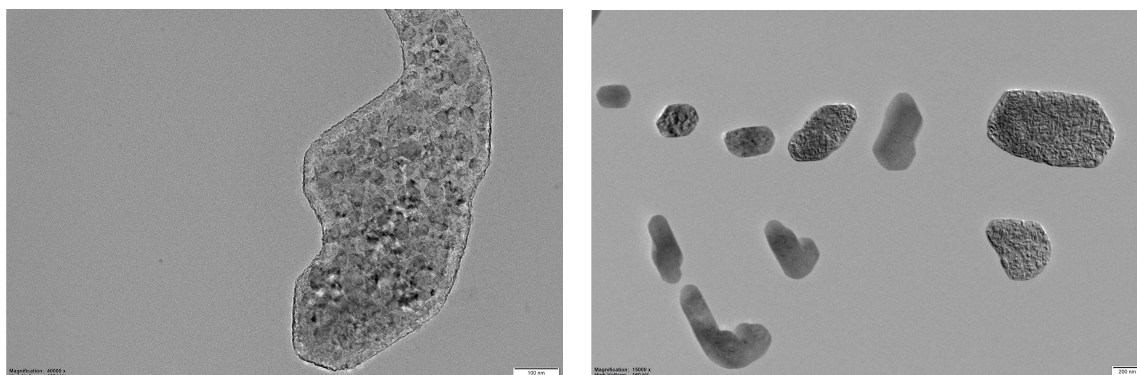
Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4
x_2 : Etanol/vatn volum forhold	0,20	0,31
x_3 : Ammoniakk konsentrasjon (mM)	10	20
x_4 Reaksjonstid (timar)	3	24
x_4 Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	40	80

11.3.2 TEM-bilder frå platene

Figur 23a og 23b viser TEM bilder frå silikastruktur som er skrappt av platene i forsøk f. Desse bildene er av strukturane som er laga ved 80°C . Dei med 40°C hadde ikkje nok prøve til å bli sett på med TEM. Bildene, spesielt 23b, viser ein porestruktur der porene har ein diameter på ca. 10 nm.

Tabell 11: Utrekna effektar for partikkelstørrelse (y_1) og differanse i partikkelstørrelse (y_2) i forsøk f.

	y_1 partikkelstørrelse	y_2 differanse i partikkelstørrelse
\bar{y}	0,08	0,040
$x_1 = x_2x_5$	-0,001	0,003
$x_2 = x_1x_5$	0,031	0,010
$x_3 = x_4x_5$	0,016	0,013
$x_4 = x_3x_5$	-0,011	-0,010
$x_5 = x_1x_2 = x_3x_4$	-0,001	-0,008
$x_1x_3 = x_2x_4$	-0,016	0,005
$x_2x_3 = x_1x_4$	-0,004	-0,003



(a) TEM bilde frå forsøk f, skrappt av platene. (b) TEM bilde frå forsøk f, skrappt av platene.

Figur 23: TEM bilder tatt av silikastruktur som er skrappt av glasplatene.

11.4 Resultat for inkorporeringsforsøk

Forsøk i I tabell 12 er reaksjonstid og når indikatoren vert tilsett for prøvane i silikaforsøk i. I dette forsøket hadde platene ulik farge. Dei som var tilsett indikator under syntesen var grøne (basisk), dei som var tilsett indikator etter syntesen vart raude (sure).

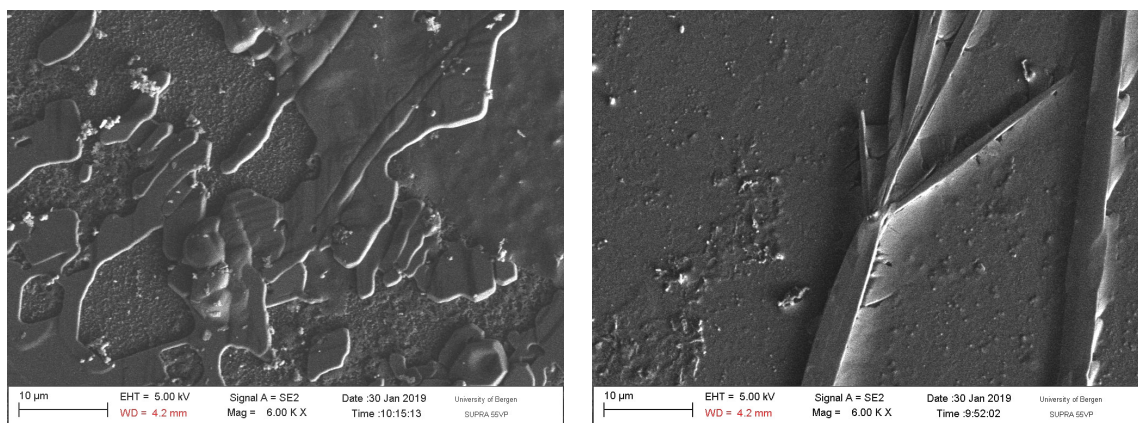
Prøvene vart satt i buffer og endra farge med ein gong, raud ved pH 4 og grøn ved pH 9, dette var likt for alle platene. Indikatoren begynte å lekke ut i løysinga med ein gong, og etter 2 minutt var det inga farge att på platene. Det lak like fort ut ved pH 4 og 9. For prøvane der pH-indikatoren var inkorporert etter reaksjonen var ferdig, tok

Tabell 12: Prøve nummer, reaksjonstid og når i forsøket indikator vert tilsett for det første inkorporeringsforsøket, forsøk i.

nr	Reaksjonstid (t)	Indikator tilsett
1	24	Før
2	24	Etter
3	3	Før
4	3	Etter

det lenger tid for all indikatoren å lekke ut, enn for dei der inkorporeringen skjedde under reaksjonen.

I figur 24 er det vist to SEM-bilder tatt etter indikatoren har har lekt ut frå silikastrukturen. Figur 24a er frå forsøket der det er tilsatt indikator før reaksjonen og figur 24b er frå det det er tilsatt indikator etter forsøket.



(a) Forsøk i prøve 3, tilsatt indikator før reaksjon. (b) Forsøk i prøve 4, tilsatt indikator etter reaksjon.

Figur 24: SEM bilde frå silikaforsøksforsøk i, tilsett indikator før og etter reaksjonen. 6000 gongar forstørta.

Forsøk j Mengde innvegde CTAB og når indikator er tilsett for dei forskjellige prøvane i forsøk j er gitt i tabell 13.

Andre inkorporeringsforsøk var veldig likt som første, berre at her var det ikkje mogleg å sjå noko farge på prøve 1 og 3, der inkorporeringen skjedde under reaksjonen.

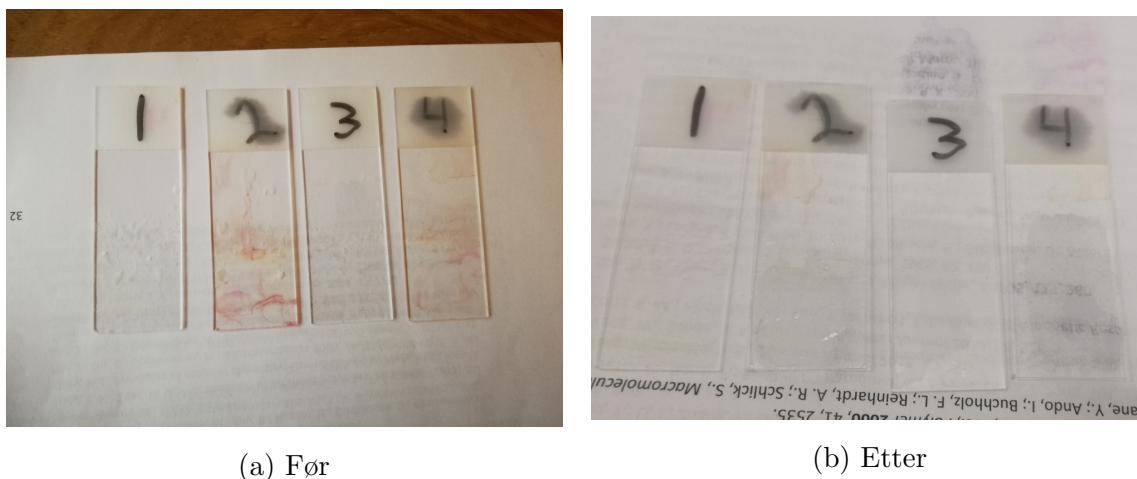
Tabell 13: Prøve nummer, mengde innvegd CTAB og når i forsøket indikator vert tilsett for det andre inkorporeringsforsøket, forsøk j.

nr	Mengde CTAB (g)	Indikator tilsett
1	0,26	Før
2	0,26	Etter
3	0,52	Før
4	0,52	Etter

Indikatoren begynte å lekke ut med ein gong strukturen vart sett i løysinga.

I prøve 2 vart det observert at eit lite område av silikastrukturen blei verande raudt i fleire minutt mens den var i bufferløysinga med pH 4. Når den vart flytta til buffer med pH 9 lak indikatoren ut med ein gong.

Figur 25 viser bilde av prøvane før og etter dei har vore i bufferløysing.



Figur 25: Forsøk j; Inkorporeringsforsøk, strukturane før og etter dei har vore i bufferløysing

12 Resultat hydrogelforsøk

I denne oppgåva har det blitt laga forskjellige hydrogeler og ekspansjonen deira med ulik pH vart testa. Styrken deira (lagringsmodulen) vart òg testa og det vart gjort forsøk på å forme dei. Hydrogelane som vart laga var poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc). Hydrogelane vart òg laga med Na-alginat som eit ekstra polymernettverk i hydrogelen, og Na-alginat ionisk kryssbunde med Jern(III)klorid. Nokre av forsøka i denne delen av oppgåva har vore gjort i samarbeid med Rolf Vågen og Øystein Opheim. Bilder til forsøka på å forme poly-(NIPAM-co-AAc) er gitt i vedlegg F. Det er gjort statistiske analysar på ekspansjonsforsøka, detaljar til desse kan finnast i vedlegg G. Designmatrisene til dei multivariate forsøka er gitt i vedlegg C.

12.1 Resultat for syntesar av poly(NIPAM-co-AAc)

Tabell 14 viser høgt og lågt nivå for dei forskjellige variablane i hydrogelforsøk a og b. I begge forsøka vart det sett på kor stiv hydrogelen var etter svelling. Hydrogelane vart kategorisert etter kor stive frå 0 til 2, der 0 var flytande og 1 og 2 var ulike gradar av stivhet. Designmatrisene med resultat og utrekna effektar av variablane er gitt i vedlegg B. Tabell 15 viser gjennomsnitt og utrekna effektar til hydrogelforsøk a og b.

Tabell 14: Lågt (-) og høgt (+) nivå for variablane hydrogelforsøk a og b.

Variablar	a		b	
	-	+	-	+
x_1 : AAc/NIPAM forhold (%)	5/95	10/90	5/95	10/90
x_2 : DAT konsentrasjon (mmol/l)	9,0	98	9,8	98
x_3 : APS/TEMED konsentrasjon ($\mu\text{mol/l}$)	79,6	159,2	79,6	159,2

$$\hat{y} = 1,375 + 0,375x_2 \quad (13)$$

$$\hat{y} = 1,375 + 0,375x_2 + 0,375x_1x_2 + 0,375x_2x_3 \quad (14)$$

Formel (13) viser at kor stiv hydrogelen er truleg henger saman med DAT konsentrasjon

Tabell 15: Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane i hydrogelforsøk a og b.

forsøk nr.	a	b
\bar{y}	1,375	1,375
x_1	-0,125	-0,125
x_2	0,375	0,375
x_3	0,125	-0,125
x_1x_2	-0,125	0,375
x_1x_3	0,125	-0,125
x_2x_3	0,125	0,375
$x_1x_2x_3$	0,125	-0,125

(x_2). Formel (14) viser at vekselvirkningane mellom DAT konsentrasjon og dei andre to variablane (x_1x_2 og x_2x_3) òg kan ha noko å seie for kor stiv hydrogelen blir.

12.2 Resultat frå forming av poly(NIPAM-co-AAc); forsøk c og d

DAT konsentrasjon og konsistensen til poly(NIPAM-co-AAc) etter gitt reaksjonstid for forsøk c er oppgitt i tabell 16, for forsøk d er det oppgitt i tabell 17. Konsistensane som er brukt er flytande, seig og stiv. Flytande er når hydrogelen ikkje har begynt å reagere endå, den er framleis væske. Seig er mens hydrogelen henger saman, men er formbar. Stiv er når den har reagert så mykje at den knekker om ein prøver å forme den.

Hydrogelane oppførte seg ulikt i vatn etter kva konsistens dei hadde når dei blei tatt ut av sprøyta. Dei stive hydrogelane delte seg i bitar, mens dei seige hydrogelane hang saman når dei svella.

Bilder av dei forma hydrogelane er gitt i vedlegg F.

Tabell 16: Prøve nummer, DAT konsentrasjon og konsistens etter gitt tid for første forsøk i forming av hydrogelar.

Prøve	DAT konsentrasjon (mmol/l)	30 min	60 min	90 min	120 min
1	7,84	Flytande	Seig	Seig	Stiv
2	39,2	Flytande	Stiv	Stiv	Stiv

Tabell 17: Prøve nummer, DAT konsentrasjon og konsistens etter gitt tid for første andre i forming av hydrogelar.

	DAT konsentrasjon (mmol/l)	40 min	60 min	80 min
1	7,84	Seig	Seig	Stiv
2	15,7	Flytande	Flytande	Stiv
3	23,5	Flytande	Seig	Stiv
4	31,4	Seig	Seig	Stiv

12.3 Resultat for svellingsforsøk

Tabell 18 viser resultat frå svellingsforsøket av poly(NIPAM) hydrogel. I tabellen er det oppgitt DAT konsentrasjon og svellingsforhold i hydrogelen ved forskjellig pH.

Ved statistisk analyse av data, vist i vedlegg G, blir svellingsforhold i hydrogelen ved pH 4 vist til å vera signifikant forskjellig frå svellingsforhold i hydrogelen ved pH 10. Mellom andre pH-ar er det ikkje funne signifikant forskjell. Det er ikkje funne noko signifikant forskjell i svelling mellom dei forskjellige DAT konsentrasjonane.

Tabell 19 viser resultat frå svellingsforsøket av poly(NIPAM-co-AAc). I tabellen er det oppgitt DAT konsentrasjon, AAc konsentrasjon og svellingsforhold til hydrogelen ved forskjellige pH-ar. Ved statistisk analyse av data vart det funne signifikant forskjell i svellingsforhold mellom pH 4 og 8, og mellom pH 4 og 10. Det vart ikkje funne signifikant forskjell mellom andre pH-ar.

Tabell 18: Svellingsforholdet til poly(NIPAM) med ulik DAT kons. og ved ulik pH.

	DAT kons.	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10
1	0,037	20,42	17,33	17,65	14,32
2	0,074	21,52	17,33	15,93	15,57
3	0,148	18,87	11,95	12,29	14,75

Tabell 19: Svellingsforholdet til poly(NIPAM-co-AAc) med ulik DAT kons., AAc. kons. og ved ulik pH.

	DAT kons.	AAc kons.	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10
1	0,037	0,029	17,83	23,53	28,40	20,27
2	0,037	0,070	12,02	28,54	22,56	21,07
3	0,073	0,029	15,46	16,77	24,77	27,84
4	0,073	0,070	14,70	25,83	31,22	28,42

Tabell 20 viser svellingsforhold ved forskjellige pH-ar for poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) med standardavvik. Verdiane vart samanlikna med T-test og det vart funne signifikant forskjell mellom svellingsforholdet i poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved alle pH-ar.

I tabell 21 er svellingsforholdet til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) med og utan Na-alginat og Jern(III)klorid gitt. Differansen mellom største og minste svellingsforhold til ein hydrogel er òg gitt. Figur 26 viser det same som graf. Her er det ikkje gjort statistiske analysar, men det er tydeleg at poly(NIPAM-co-AAc) sveller mest og har

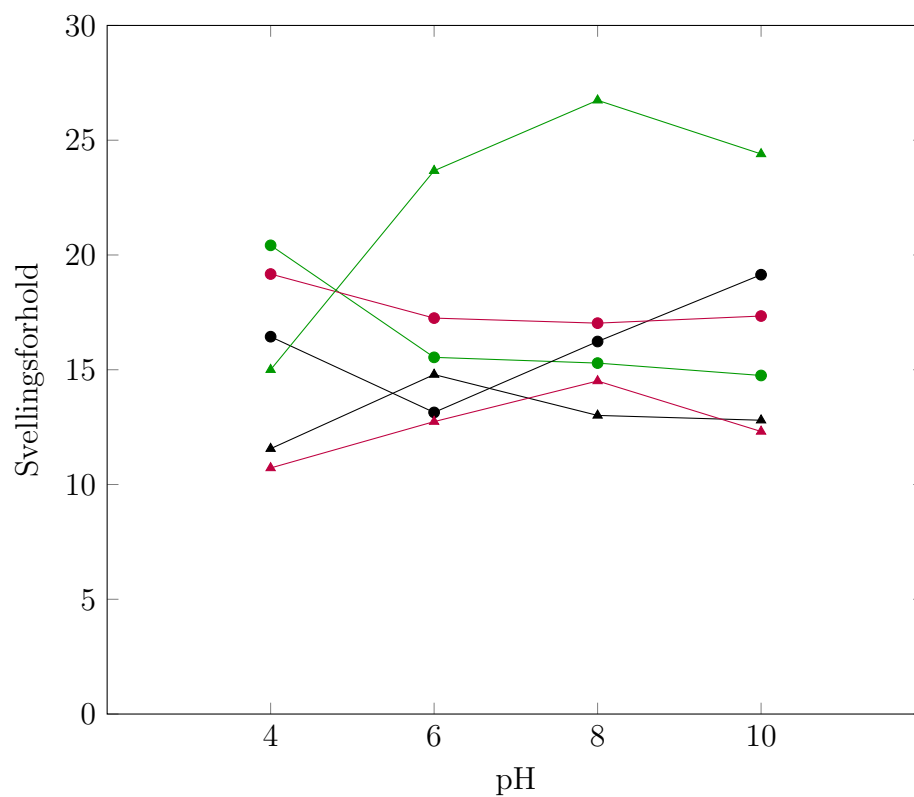
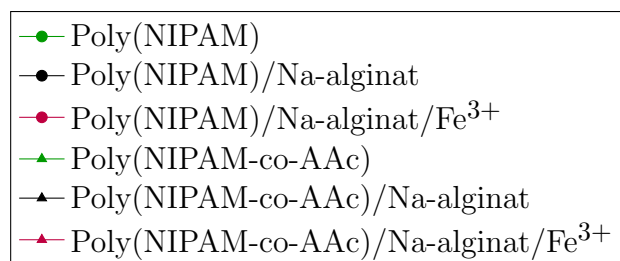
størst forskjell i svelling ved ulik pH. Poly(NIPAM) og poly(NIPAM)/Na-alginat har òg ein relativt stor differanse i svellingsforhold.

Tabell 20: Samanlikning av svellingsforholdet til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellig pH.

	pH =4	pH = 6	pH = 8	pH = 10
poly(NIPAM)	20,42 ± 1,33	15,54 ± 3,10	15,29 ± 2,74	14,75 ± 0,72
poly(NIPAM-co-AAc)	15,00 ± 2,39	23,67 ± 5,04	26,74 ± 3,84	24,40 ± 4,32

Tabell 21: Samanlikning av svellingsforhold i poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc), med og utan Na-alginat og FeCl₃, ved forskjellig pH. Største differansen mellom svellingsforhold til hydrogelen ved ulik pH er og gitt.

	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10	Differanse	Gjennomsnitt
poly(NIPAM)	20,42	15,54	15,29	14,75	5,67	16,50
poly(NIPAM)/Na-alginat	16,44	13,14	16,23	19,14	6,00	16,24
poly(NIPAM)/Na-alginat/Fe ³⁺	19,17	17,25	17,03	17,34	2,14	17,70
poly(NIPAM-co-AAc)	15,00	23,67	26,74	24,40	11,74	22,45
poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat	11,56	14,79	13,01	12,80	3,23	13,04
poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat/Fe ³⁺	10,72	12,74	14,51	12,31	3,79	12,57



Figur 26: Plott av svellingsforhold mot pH for forskjellige hydrogeler.

12.3.1 Multivariat analyse til svellingsforsøk for poly(NIPAM-co-AAc)

I tabell 22 er høgt og lågt nivå for variablane i svellingsforsøket til poly(NIPAM-co-AAc) gitt. I tabell 23 vises gjennomsnitt og utrekna effektar for svellingsforsøket av poly(NIPAM-co-AAc). Den mest signifikante hovudeffekta som er pH, den er signifikant mellom pH 4 og pH 6, 8 og 10. I forsøket med pH 6 og pH 10 er x_2 , DAT konsentrasjon, funne som signifikant effekt.

Det er ein vekselvirkning som er vera signifikant. I forsøket med pH 6 og pH 10 er vekselvirkningen mellom DAT konsentrasjon og pH (x_2x_3) den einaste signifikante effekten. I forsøket med pH 6 og pH 8 er ingen effektar signifikante.

Tabell 22: Betingelsane for høgt og lågt nivå for svellingsforsøket for poly(NIPAM-co-AAc).

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : AAc/NIPAM forhold (%)	5/95	10/90
x_2 : DAT konsentrasjon (mmol/l)	37	73
x_3 : pH	4	10

Tabell 23: Utrekna effektar for variablane og vekselvirkningane svellingsforsøka av poly(NIPAM-co-AAc).

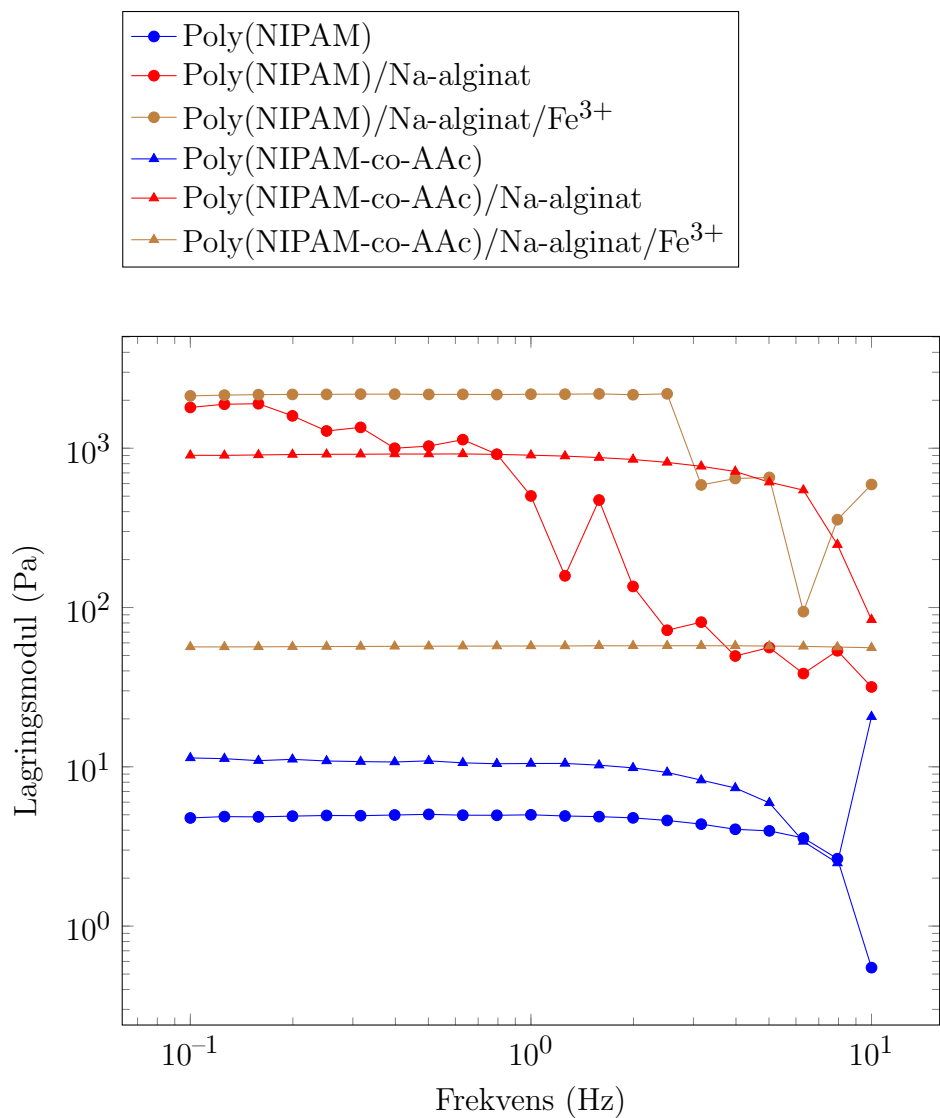
Effekt	pH 4 og 6	pH 4 og 8	pH 4 og 10	pH 6 og 8	pH 6 og 10	pH 8 og 10
\bar{y}	19,3	20,09	19,7	25,2	24,0	25,6
x_1	0,9	-0,7	-0,6	1,8	1,9	0,2
x_2	-1,1	0,7	1,19	-0,6	0,7	2,5
x_3	4,3	5,9	4,7	1,5	0,4	-1,2
x_1x_2	1,1	2,2	0,6	2,0	0,5	1,5
x_1x_3	2,6	0,9	1,0	-1,7	-1,6	0,1
x_2x_3	-1,2	0,6	1,8	1,8	3,0	1,2
$x_1x_2x_3$	-0,1	0,9	-0,7	1,0	-0,5	-1,6

12.4 Lagringsmodul målinger

Figur 27 viser eit plott av lagringsmodul mot frekvens, frå dei rheologiske målingane som er gjort i dette prosjektet. I tabell 24 er den stabile verdien for lagringsmodulen til hydrogelane gitt, den største og minste verdien for lagringsmodulen er òg oppgitt.

Tabell 24: Samanlikning av lagringsmodulen til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc), med og utan Na-alginat og FeCl_3 . Stabil verdi, høgaste og lågaste verdi er oppgitt.

	Stabli verdi (Pa)	Høgaste verdi (Pa)	Lågaste verdi (Pa)
poly(NIPAM)	5	5	0,5
poly(NIPAM)/Na-alginat	-	1903	32
poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+}	2176	2194	94
poly(NIPAM-co-AAc)	11	20	3
poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat	898	921	84
poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat/ Fe^{3+}	57	57	55



Figur 27: Plott av lagringsmodul mot frekvens for forskjellige hydrogeler.

13 Diskusjon silika

I forsøk a er det funne at høgare etanolkonsentrasjon fører til større partiklar. Dette kan ha samanheng med at Stöber fekk mindre partiklar med metanol enn med etanol enn med butanol osv. Alkoholiar med lengre karbonkjeder fører til større partiklar. Det kan derfor tenkast at høgare etanol konsentrasjon skal føre til større partiklar. Teng et. al. oppgav at høgare etanol konsentrasjon fører til tjukkare silikafilm, som kan ha ein samanheng med større partiklar.

TEM bildene frå forsøk f bekrefter dette, det er funne at høgare etanolkonsentrasjon gir større partiklar. Stöber fann òg ut at alkoholiar med lenger karbonkjeder lagde partiklar med meir ujamn størrelse, det vart derfor undersøkt om etanolkonsentrasjon eller nokre av dei andre variablane påvirka dette. Effektane for differansen mellom største og minste partikkel var normalfordelte, det er altså ingen samanheng mellom kor jamn partikkelstørrelsen er og nokre av variablane.

Forsøk a og c viser at etanolkonsentrasjon henger saman med mengde silikafilm danna på glasplata. For høg etanolkonsentrasjon fører til at det dannes større partiklar som ikkje vekser saman til fine filmar. Bildene frå forsøk a (figur 14a og 14b) viser at det har blitt laga partiklar som har vokst saman. Bilde b viser òg at strukturen har løst seg frå plata og festa seg med baksida opp. Samanlignast desse bilda med bilda frå forsøk c (figur 16a og 16b) er det tydeleg at filmen i forsøk c er jamnare, det kan ha med den lågare etanolkonsentrasjonen enn i forsøk a. Figur b er spesielt interessant då den tydeleg viser at det er laga partiklar som har vekst saman til ein jamn film.

I denne oppgåva vart det funne at lågare etanolkonsentrasjon gir mindre partiklar, men kvifor låg konsentrasjon skal føre til granbarstrukturen i forsøk b, er usikkert. Etanol/vatn volumforholdet på sitt lågaste nivå i dette forsøket, det er på 0,1. Det kan tenkast at løyselegheita til TEOS går ned ved med lågare etanolkonsentrasjon, og at silikaen holder seg meir saman pga. dette. Figur 15a viser at denne strukturen vekser over eit stort område. Det vart ikkje gjort fleire forsøk med like låg etanolkonsentrasjon, og denne type struktur vart ikkje sett mykje av i seinare eksperiment. Det vart òg funne at lenger reaksjonstid er ein faktor som fører til at denne strukturen vert laga. I seinare forsøk med like lang reaksjonstid, er ikkje denne strukturen funne i noko betydeleg grad. Effektane var ganske normalfordelt i dette forsøket og det kan derfor vera at det eigentleg ikkje er noko samanheng mellom etanolkonsentrasjon, reaksjonstid

og granbarstrukturen. Det kan vera at det var noko ukontrollert som førte til denne strukturen. Sidan det ikkje vart gjort fleire forsøk på det, er det ikkje mogleg å seie sikkert at det var ein samanheng.

13.1 TEM

TEM-bildene som er tatt der silikastrukturen er skrappt av platene viser ein ujamn struktur med små groper. Det er ikkje den porestrukturen som Teng et. al. fann, men det er ein form for porer. I arbeidet til Teng et. al vart det laga porer i eit heksagonalt mønster. I dette prosjektet ser porene meir ut som sprekker, spesielt i figur 23b. I figur 23a er det meir tydeleg at strukturen er laga av partiklar, det er mogleg å sjå mangen nesten sirkulære strukturar som har vokst saman. Det er òg mogleg å sjå ein form for porer på dette bilde, men dei er heller ikkje jamn størrelse på eller systematisk fordelt rundt i strukturen. Porene som Teng detekterte var på 2 nm, som betyr at desse bildene ikkje har bra nok oppløysing til å kunne detektere slike porer. Det er derfor ikkje moglege å vite om strukturane som er laga i dette eksperimentet har den type porer eller ikkje. Dei tydelege partiklane i figur 23a tyder på at silikafilmen i dette prosjektet har blitt laga ved ein anna mekanisme enn Teng et. al. sin metode. Der vaks strukturane direkte på substratet, mens det i desse forsøka har det blitt laga partiklar i løysinga som så har festa seg på substratet. Mange av SEM-bildene visar det same.

13.2 Tid

I forsøk d vart det kun sett på tid som variabel, bilda frå forsøket (figur 17a og 17b) viser ein utvikling, figur a er etter 3 timar, mens figur b er etter 72 timar. Figur a viser ein tydeleg film, med litt partiklar rundt. Figur b viser ein rotete struktur der det har vokst ein koralrevlignande struktur ut frå det som ser ut som om det har vore ein film på eit tidspunkt. Teng et. al. fann at silikafilmen blei tjukkare ved lenger reaksjonstid, strukturen som er laga i dette forsøket kan tyde på det same. Koralrevstrukturen vokser utover.

13.3 Temperatur

Forsøk e og f såg på ulike temperaturar, i tillegg til dei andre variablane som vart sett på i dei fleste forsøk. Her har det ikkje vore mogleg å finne noko samanheng i bilda som kan givast ein verdi slik at dei multivariate metodane som vart brukt kunne gjere noko nytte for seg. Det er vanskeleg å seie noko om samanhengen mellom temperatur og korleis strukturane vart sjående ut. Frå forsøk e som var gjort ved romtemperatur vert det observert ein struktur (figur 18a) som lignar granbarstrukturen funne i forsøk b. Romtemperatur vil sannsynlegvis føre til ein seinare reaksjon, noko som viste seg å vera riktig, sidan det var betydeleg mindre struktur som hadde vekst på desse platene.

I forsøk f som vart gjort ved 40 og 80 °C vart det ikkje funne noko forskjell mellom dei. Bilda som vart tatt var veldig like på dei i forsøk a-d som vart gjort ved 60 °C. Ein av dei mest interessante observasjonane i desse forsøka var ved 80 °C, figur 19b er eit bilde av ein silikafilm med tydelege porer. Desse porene er i størrelsesordenen ca 10 nm til ca 2 µm.

13.4 Høg CTAB konsentrasjon

Sidan porene i Teng sitt arbeid var på 2 nm og ikkje moglege å detektere ved hjelp av metodane som var tilgjengelege, vart det forsøkt å lage større porer. Dette vart gjort ved å ha høgare CTAB konsentrasjon, sidan det er dei sylindriske micellene som CTAB lager som blir avstøpt. I det første forsøket på dette, forsøk g, vart det detektert mange porer med ujamn størrelse og rotete plassering, dette er vist i figur 20a. Porene er 0,17-0,83 µm, veldig mykje større enn porene Teng et. al. fann. Dei er og veldig ujamn størrelse på, det var ikkje porene Teng et. al. sitt arbeid.

Det gjekk ikkje ann å replikere forsøket med høg CTAB. På det andre forsøket med høg CTAB, forsøk h, vart det ikkje funne denne porestrukturen som vart funne i det første forsøket. Det er mogleg at porene kan ha vore i glasplatene. Denne teorien kan støttast av figur 20b frå forsøk g. Dette bilde viser ein sprekk i silikastrukturen, i denne sprekka er ein struktur lik den i figur 20a. Det er av same grunn mogleg at dei porene som er sett i forsøk f og er i glasplatene. I forsøk h vart det funne struktur som hadde vokalst på ein usystematisk måte. For dei med høg CTAB og låg TEOS konsentrasjon, figur 21a, ligner strukturen på tidligare funne strukturar. Men for strukturen med høg

CTAB og TEOS konsentrasjon, figur 21b, vart det laga ein spesiell struktur. Det har vokst saman mykje silika på ein plass og laga ein rotete struktur med mange sprekkar. Det er mogleg at sprekkene vart laga under tørking.

13.5 Inkorporering av pH indikator

Den inkorporerte pH indikatoren skifta farge med ein gong, det ser derfor ikkje ut til at silikastrukturen hemmer indikatoren på noko måte. Fargen var òg riktig med hensyn på indikatoren som vart brukt, raud ved pH 4 og grøn ved pH 9.

Indikatoren lak ut frå silikastrukturen. Dette kan bety at indikatoren ikkje la seg i porene, men på utsida av silikastrukturen og derfor ikkje hang fast skikkeleg. Det kan òg vera at indikatoren ligger i porene, men ikkje henger fast, og derfor blir løyst i bufferløysinga og forsvinner frå platene.

Platene der inkorporeringa skjer etter strukturen har blitt laga har ein mykje tydelegare farge enn platene der inkorporeringa skjer iløpet av reaksjonen. Grunnen til dette er sannsynlegvis at når inkorporeringa vart gjort etter reaksjonen vert den sett direkte i indikatoren, mens når den er inkorporert under reaksjonen er det tilsett indikator til reaksjonsblandinga. Konsentrasjonen er altså høgare i dei forsøka der indikatoren inkorporeres etter reaksjonen er ferdig.

Silikastrukturen som vart inkorporert med indikator under reaksjonen fekk ein veldig svak farge samanlikna med den som vart inkorporert etter reaksjonen. I det andre inkorporeringsforsøket var det ingen synleg farge på silikastrukturen. Det kan bety at konsentrasjonen var for svak, og om indikatoren ikkje hadde lekt ut av silikastrukturen hadde fargen fortsatt vore for svak til at den kunne brukast til pH-målingar.

SEM bilde frå det første inkorporeringsforsøket, forsøk i, figur 24 viser forskjellen på strukturen etter når indikatoren vart tilsett. Figur 24a er eit SEM bilde tatt av eit forsøk der indikatoren er tilsett før reaksjonen. Strukturen på dette bilde er ligner på strukturar som har blitt laga tidligare. Figur 24b eit SEM bilde tatt av eit forsøk der indikatoren er tilsett etter reaksjonen. Dette bilde viser ein spesiell struktur som ikkje er funne i andre forsøk. Området der det ser ut som om noko av strukturen har blitt løfta opp frå resten av strukturen. Dette kan vera at når det tørka strukturen blir dyppa i indikator og tørka på nytt så blir det ein slags tørkeflekk.

13.6 Bruk av eksperimentell design i silikaforsøka

Eksperimentell design har vist seg å vera nyttig i enkelte av forsøka som vart gjort. I silikaforsøk a, b og c vart det brukt til å finne ut at etanolkonsentrasjon var den variabelen som hadde mest å seie for å korleis strukturen vart sjåande ut. Men i enkelte forsøk vart bruken av multivariate forsøk, og kanskje spesielt reduserte faktor forsøk ikkje gunstig. I desse forsøka var det for det meste bilder som var resultatata, og utan ein spesiell struktur som går ann å gi eit nummer, utan å ha noko konkret å måle på, førte dette til meir rotette resultat. Spesielt i forsøk e og f der temperaturen òg vart variert vart det vanskeleg å finne noko samanheng i bildene. Det gjekk ikkje ann å samanlikne to prøvar, fordi det var ikkje to prøvar der det kun var ein variabel som var variert mellom dei. Fullstendig faktoriell design er betre å bruke, for då går det ann å samanlikne to prøvar der det kun er ein variabel variert mellom dei. Men det er ikkje enkelt å jobbe med multivariate forsøk utan konkrete resultat (tal). I forsøk der det skal lagast ein struktur er det nok smartare å gjere mange forsøk og gjerna parallellar av alle forsøk for å sjå etter strukturar som kan ha blitt laga av noko anna enn dei kontrollerte parametrene.

14 Diskusjon hydrogel

Ved hjelp av multivariate forsøk vart det funne at høgare konsentrasjon av kryssbindaren DAT lagar ein stivare poly(NIPAM-co-AAc) hydrogel. Dei andre variablane som vart sett på AAc/NIPAM forhold og konsentrasjon av APS og TEMED hadde inga direkte effekt på kor stiv gelen var. To faktor vekselvirkningane mellom DAT konsentrasjon og dei to andre variablane viste positiv effekt på viskositeten i forsøk b, men ikkje i forsøk a. Det kan tyde på at desse variablane kan ha noko å seie saman med DAT-konsentrasjon på kor stiv hydrogelen er, men dette er usikkert. Kor stiv hydrogelen var vart ikkje målt i desse forsøka, det vart berre gitt ein ca. verdi, og usikkerheten er derfor stor. At høgare DAT konsentrasjon fører til ein stivare hydrogel stemmer overens med teorien. I “Polymer Chemistry an Introduction” skriver Stevens at høgare konsentrasjon av kryssbindar, fører til fleire kryssbindingar og derfor ein mindre bøyelig polymer [17].

14.1 Problemene med Na-alginat

Na-alginat er eit vanskeleg stoff å jobbe med. Det er vassløyselig, men løysinga blir veldig seig om den ikkje er veldig svakt konsentrert. Det at den var vanskeleg å løyse i vatn førte til problem med å lage hydrogelar. Det vart forsøkt mange måtar å lage hydrogelar med Na-alginat, med ulik suksess. Det vart forsøkt å vege inn Na-alginat og tilsette resten av kjemikaliane og løysingane etter det, men det førte til at Na-alginaten klistra seg fast til glasset, og den ikkje vart løyst. Det vart derfor laga ei stamløysing ved å vege inn Na-alginat og tilsette vatn til all Na-alginaten var løyst. Denne løysinga var så seig at det ikkje var mogleg å bruke automatpippetter til å ta opp eit nøyaktig volum av denne, det vart derfor vegd inn alginatløysing.

Mange av Na-alginat hydrogelane reagerte ikkje som forventa. Noko av reaksjonsblandinga vart om til ein hydrogel, men mykje blei verande ei løysing. Det vart derfor danna hydrogelar med veldig ujamne former, og utan å vera heilt sikre på kva som var i dei. Det var ingen problem å få nokon av hydrogelane utan Na-alginat til å reagere. Ein av grunnane til at alginat hydrogelane ikkje reagerte skikkeleg kan vera at reaksjonsblandinga ikkje var homogen. For å forbedre dette vart alle reaktantane untatt TEMED tilsett, for så at blandinga fekk stå på omrøring i ein time. Dette førte til at enkelte

hydrogelar vart samanhengande, men mange vart fortsatt misslykka.

Na-alginat hydrogelane som ikkje hang heilt saman etter reaksjonen, gjekk i oppløysing når dei vart lagt i bufferløysingane. Na-alginat/ Fe^{3+} hydrogelane som vart laga av dårlege Na-alginat hydrogelar gjekk òg i oppløysing i bufferløysingane. Grunnen til dette kan vera at reaksjonen ikkje hadde gått slik som den skulle og det ikkje var laga eit skikkeleg NIPAM/NIPAM-AAc nettverk rundt dei.

14.2 Hydrogelforming

I forsøka der hydrogelar formast vart det sett på poly(NIPAM-co-AAc) med DAT konsentrasjon mellom 7,84-39,2 mM. Det vart observert at det var vanskelegare å forme hydrogelar med høgare DAT konsentrasjon. Dette skjer på grunn av kryssbindingane i hydrogelen gjer den stivare og når den då skal takast ut av ei sprøyte, blir den delt i små bitar i staden for å forme seg. Dette blei bekrefta ved å løyse dei stive hydrogelane i vatn og sjå at det var mange små bitar hydrogel. Hydrogelane fekk reagere i 30-120 minuttar før dei vart tatt ut. Det er tydeleg at hydrogelane blir stivare etter lenger reaksjonstid. Dei begynner å bli formbare etter 40 min og er for stive til at dei kan formast etter 60-120 minutt, alt etter kva DAT konsentrasjon som vart vald. Det er ikkje ein perfekt korrelasjon mellom DAT konsentrasjon og kor fort hydrogelen blir stiv, men trendene er tydeleg. For å trekke konklusjonar om dette, bør fleire forsøk gjerast.

Det er fleire problem med denne måten å forme hydrogelar på. Det er vanskeleg å få hydrogelane like lange slik at dei kan samanliknast og dei blir tjukke. Ved høg DAT konsentrasjon reagerer hydrogelen fort og det er vanskeleg å ta den ut mens den er formbar. Det hadde vore betre å laga hydrogelar i former. Då ville dei vore lettare å få like, og dei kunne lagast tynnare. På grunn av problemene med formingen av hydrogelane, vart det ikkje gjort svellingsforsøk med desse hydrogelane.

14.3 pH-sensitivitet

Poly(NIPAM)

Det vart funne signifikant forskjellig svellingsforhold i poly(NIPAM) ved pH 4 og 10, forskjellen i svellingsforhold mellom dei andre pH-ane var ikkje signifikant. Grunnen til denne forskjellen er usikker. NIPAM inneheld ingen grupper som er pH-sensitive, og poly(NIPAM) skulle derfor ikkje hatt ulikt svellingsforhold ved ulik pH. Men NIPAM er eit amid og inneheld derfor ei amid gruppe med ein polar C=O dobbeltbinding. Denne polare gruppa kan vera grunnen til svellingsforskjellen. Poly(NIPAM) har høgare svellingsforhold ved lågare pH, noko som kjenneteiknar ein pH-sensitiv hydrogel som inneheld ei basisk gruppe. Det kan òg vera at denne hydrogelen er sensitiv til ionestyrken til bufferløysinga. Ionestyrken til bufferløysinga er lågast ved låg pH.

Poly(NIPAM-co-AAc)

Det vart funne signifikant forskjellig svellingsforhold i poly(NIPAM-co-AAc) ved pH 4 samanlikna med pH 8 og 10, men ingen signifikant forskjell mellom andre pH-ar. Poly(NIPAM-co-AAc) forventes å vera pH sensitiv på grunn av syregruppa i akrylsyre. Den forventes å ha ein lågare svelling med låg pH enn med høg, fordi syregruppa gir frå seg proton i basiske løysingar. Dei ladde gruppene støtes frå kvarandre, og volumet auker. Det er akkurat det som er blitt vist i denne studien. Svellingen er lågare med pH 4 enn ved pH 8 og 10. Akrylsyre er òg ein ionestyrkesensitiv monomer, og noko av svellingen kan ha med den at det er ulik ionestyrke på dei forskjellige bufferløysingane.

Dei multivariate forsøka for poly(NIPAM-co-AAc) med AAc konsentrasjon, DAT konsentrasjon og pH som variablar og svellingsforhold som resultat, gav pH som signifikant effekt mellom pH 4 og pH 6, 8 og 10. Dei multivariate forsøka gav altså at dei same resultatata som dei standard statistiske analysane gav, i tillegg til at det var signifikant forskjell mellom pH 4 og 6. I dei vanlege statistiske analysane var det ikkje stor forskjell på kritisk og observert verdi når pH 4 og 6 samanliknast, men der var den ikkje signifikant, sjå vedlegg G. Når nivåa på pH vart sett til å 8 og 10 var DAT konsentrasjon einaste signifikante variabel. Det var forventa at den skulle vera signifikant sidan Wisniewska et. al. fann ein sterk samanheng mellom DAT konsentrasjon og svelling for poly(NIPAM-co-AAc). Ingen andre hovudeffekter var signifikante, men ein vekselvirk-

ning vart funne til å vera signifikant. Når nivåa på pH vart sett til 6 og 10 vart einaste signifikante effekt funne til å vera x_2x_3 altså vekselvirkinga mellom DAT konsentrasjon og pH. Det kan vera at DAT konsentrasjon hadde vore meir signifikant om det var større forskjell på nivåa.

Poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM) har signifikant forskjellig svelling frå kvarandre med same pH, ved dei pH-ane som er sett på i denne oppgåva. Poly(NIPAM-co-AAc) er den hydrogelen som er sett på i denne oppgåva som har størst gjennomsnittleg svelling.

Hydrogeler med Na-alginat

Standardavvikene på poly(NIPAM-co-AAc) og poly(NIPAM) svellingane er ganske store, mellom 0,72 og 5,04. Med så store standardavvik i desse forsøka er det sannsynleg at det ville ha vore store standardavvik for Na-alginat og Na-alginat/ Fe^{3+} hydrogelane òg. Det er ikkje gjort parallellar av desse, så resultatane er derfor usikre. Grunnen til at det ikkje er gjort parallellar er at det er vanskeleg å jobbe med Na-alginat, sjå avsnitt 14.1.

Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat har ikkje vist noko pH sensitiv svelling i denne studien, sjølv om både AAc og Na-alginat skal vera pH sensitive. Største differanse i svellingsforhold poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat er 3,23, mens for Poly(NIPAM-co-AAc) er største differanse 11,74, som tyder på at Na-alginat øydelegger pH-sensitivitet til poly(NIPAM-co-AAc).

Poly(NIPAM)/Na-alginat har større forskjellar i svelling enn poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat. Poly(NIPAM)/Na-alginat har ein differanse på 6,00 som kan tyde på pH-sensitivitet. Samanlikna med poly(NIPAM) som har ein differanse på 5,67 mellom største og minste svelling. Svellingsforholdet varierer veldig ulikt mellom poly(NIPAM) og poly(NIPAM)/Na-alginat, poly(NIPAM) har høgast svelling ved pH 4, og poly(NIPAM)/Na-alginat har høgast svelling med pH 10. Høg svelling med pH 10 er karakteristisk for ein hydrogel med sure grupper. Det er funne i tidligare studiar av Poly(NIPAM)/Na-alginat at den skal ha låg svelling med høg pH, som ikkje stemmer overens med resultatane i denne oppgåva.

Hydrogeler med Na-alginat og Jern(III)klorid

Poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+} og poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat/ Fe^{3+} viser veldig liten pH-sensitivitet. Differansane deira er på 2,14 og 3,79, og sidan det tidligare har vore nokså høge standardavvik på svelling til andre hydrogeler, er det ikkje mogleg å påstå at desse hydrogelane er pH-sensitive.

Samanlikning med tidligare studiar

Svelling i poly(NIPAM-co-AAc) er mykje lågare i denne studien enn i studien til Wisniewska et al. [24]. Ein DAT konsentrasjon på 37-74 mM skulle gitt eit svellingsforhold på 163-182, mens i desse forsøka kom den på 12-31. I denne studien er ikkje svellingen i destillert vatn slik som i studien til Wisniewska, men i bufferløysingar med ulik pH. Forskjellen er likavel for stor til at dette kan vera den einaste forklaringa. Svellingen for poly(NIPAM) som er funne i desse forsøka er meir lik på teorien. Zhang et al. [34] fekk ein svelling på ca 12 for poly(NIPAM), mens i dette prosjektet blei den funne til mellom 11,95 og 21,52. Sidan poly(NIPAM) oppfører seg som forventa, mens poly(NIPAM-co-AAc) ikkje gjer det, er det truleg akrylsyra det er problemer med.

14.4 Styrken til hydrogelane

Lagringsmodul målingar

Måling av lagringsmodulen til dei forskjellige hydrogelane viste at poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) er dei svakaste hydrogelane, som betyr Na-alginat gjer hydrogelen sterkare. Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat sterkare enn poly(NIPAM-co-AAc) med både Na-alginat og Fe^{3+} . For poly(NIPAM) er det omvendt. Poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+} er den sterkaste hydrogelen tett fulgt av poly(NIPAM)/Na-alginat ved låg frekvens.

Poly(NIPAM)/Na-alginat sin lagringsmodul varierer veldig mykje med frekvens, den har ingen stabilt område. Den går frå 1903 Pa ved 0,01 Hz til 32 ved 10 Hz. Fleire av dei andre hydrogelane har òg veldig variabel lagringsmodul, men dei har eit stabilt område. Poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+} varierer mest, den går frå 2194 til 94 Pa. Det at lagringsmodulen er ustabil betyr at materialet er ustabilt.

Samanlikning med elastisitetsmodul målingar

Det går ikkje ann å samanlikne lagringsmodul med elastisitetsmodul direkte, sidan det er to ulike typar styrke. Det vert gjerne forventa et høgare elastisitetsmodul gir høgare lagringsmodul, men det er ikkje nødvendigvis sant. Ein akrylamin-akrylsyre/Na-alginat hydrogel fekk ein 10 gongar høgare elastisitetsmodul etter å ha lagt i ei FeCl_3 løysing i 24 timar. Elastisitetsmodulen blei dobbel så stor etter hydrogelen fekk ligge i ei NaCl løysing i 24 timar etter det. Poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+} . Poly(NIPAM) viser lignande tendensar i desse forsøka. Lagringsmodulen for rein poly(NIPAM) er på ca 5 Pa, for poly(NIPAM)/Na-alginat er den ustabil, men ligger på mellom 32 og 1903 Pa. Poly(NIPAM)/Na-alginat/ Fe^{3+} sin lagringsmodul er på 2176 Pa. Lagringsmodulen auker altså ved først ved tilsetting av Na-alginat og så igjen med tilsetting Fe^{3+} . For poly(NIPAM-co-AAc) er det ikkje slik. Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat er sterkare enn Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat/ Fe^{3+} , som er motsatt av det som er forventa. Det er òg ein veldig stor forskjell på dei. Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat har ein lagringsmodul på 898 Pa, mens poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat/ Fe^{3+} ligger på 57 Pa.

Metoden

Metoden som vart brukt på dei rheologiske målingane i dette prosjektet, er ikkje den metoden som er vanleg å bruke for å måle lagringsmodulen til hydrogelar. Den vanlege metoden er å syntetisere hydrogelane i rheometeret, ved å legge ein drope frå reaksjonsblandinga på plata, for så å senke kjegla, og la hydrogelen reagere seg ferdig der. Grunnen til at denne metoden ikkje kunne brukast i desse forsøka er at fleire av hydrogelane skal ligge i FeCl_3 for å lage Na-alginat/ Fe^{3+} nettverket. Den metoden kunne blitt brukt på hydrogelane utan Fe^{3+} , men for å kunne samanlikne resultatata bør same metode brukast på alle.

Metoden som vart brukt er usikker. Her vert plata senka slik at den komprimerer den ferdig laga og svella hydrogelen. Sidan hydrogelane har svella ulikt, har ulik størrelse, vert det vanskeleg å komprimere dei likt. Det at hydrogelane vart ulikt komprimert kan påvirke resultatata. Lagringsmodulen til poly(NIPAM-co-AAc) vart funne til 11 Pa i dette forsøket, mens i forsøk der den vart laga på plata i rheometeret vart den funne til å vera mellom 400 og 1600 Pa [24]. Grunnen til denne store forskjellen kan vera at

lagringsmodulen går ned når hydrogelen får ta til seg meir vatn. Det kan òg vera ein indikasjon på at metoden som vert brukt i dette prosjektet ikkje er sikker.

14.5 Bruk av eksperimentell design i hydrogelforsøk

I hydrogelforsøka har eksperimentell design vist seg å vera nyttig. Det viste i forsøk a og b at høgare DAT konsentrasjonen førte til ein stivare struktur. Det har òg vore nyttig i svellingsforsøka til å samanlikne svellingsforholdet ved forskjellige pH-ar. Det viste seg å vera nyttig som ein ekstra støtte til resultata som vart funne ved vanlige statistiske metodar.

15 Konklusjon frå silikaforsøka

Dei multivariate forsøka på å lage mesoporøse silikastrukturar viser at høgare etanol-konsentrasjon gir større partiklar. Lågare etanolkonsentrasjoar fører til mindre partiklar og meir danning av samanhengande silikafilm. Veldig låg etanolkonsentrasjon fører til ein granbar-lignande struktur.

Porene observert på TEM bilder av silikastruktur som vart skrappt av glassplata var på ca. 10 nm. Porene observert på SEM bilder av silikastrukturane som vart laga med høgare CTAB konsentrasjon var på 0,17-0,83 μm .

For inkorporeringsforsøka var det sterkare farge på strukturane der inkorporeringen skjedde etter reaksjonen enn der inkorporeringa skjedde under reaksjonen. Når strukturane vart sett i bufferløysing, skjedde fargeomsloga momentant. Fargen var riktig med hensyn på indikatoren som vart brukt. Silikastrukturen begynte å leke indikator med ein gong den vart sett i bufferløysingane, og etter eit par minutt var det ingen synleg farge att på silikastrukturen.

16 Konklusjon frå hydrogelforsøka

Dei multivariate forsøka for å lage poly(NIPAM-co-AAc) viser at høgare kryssbindar-konsentrasjon fører til ein stivare hydrogel. Formingsforsøka av poly(NIPAM-co-AAc) viser at ein høgare kryssbindar-konsentrasjon gjer hydrogelen stiv og ikkje formbar raskare ein ein lågare kryssbindar-konsentrasjon

Svellingsforsøka viser stor forskjell i svelling til dei forskjellige hydrogelane og ved dei forskjellige pH-ane. Svellingsforholdet til poly(NIPAM) er signifikant forskjellig mellom pH 4 og pH 10, mens svellingsforholdet til poly(NIPAM-co-AAc) er signifikant forskjellig ved pH 4 med hensyn på både pH 8 og pH 10. Det er ingen signifikant forskjell i svelling mellom dei andre pH-ane. Svellingsforholdet til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) er signifikant forskjellig frå kvarandre med alle pH-ar som er målt i dette forsøket; pH 4, 6, 8 og 10.

Poly(NIPAM)/Na-alginat viser ein mykje større svelling med pH 4 enn med dei andre pH-ane, mens Poly(NIPAM-co-AAc)/Na-alginat og hydrogelane med Fe^{3+} ikkje viser pH-sensitiv svelling.

Måling av lagringsmodul på dei forskjellige hydrogelane viste at Na-alginat gjorde poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) sterkare. Fe^{3+} gjorde poly(NIPAM)/Na-alginat sterkare og poly(NIPAM-AAc)/Na-alginat svakare.

17 Vidare arbeid

Av dei to metodane for å måle pH som vart undersøkt, virkar hydrogelane mest lovande. Silikastrukturane holdt ikkje på indikatoren. Det er usikkert om strukturen som vart framstilt er mesoporøs, sidan porene ikkje kunne detekterast. Det kunne derfor vore interessant å sjå vidare på Teng et. al. sitt arbeid.

For hydrogelforsøka kunne det vore interessant å sjå vidare på Na-alginat hydrogelane. Det var eit problem å lage desse hydrogelane slik at dei hang saman, så det hadde vore interessant å jobbe vidare med dei, og prøve å finne ein betre måte å lage dei på. Om ein bra metode å lage dei på hadde blitt funne, ville det vore interessant å gjere fleire forsøk slik at det hadde vore mogleg å bruke statistiske metodar til samanlikning. Hydrogelane med Jern(III)klorid er ikkje like interessante sidan dei ikkje er pH-sensitive.

Bufferløysingane hadde ulik ionestyrke, som gjer at det ikkje er mogleg å vite om hydrogelane er pH-sensitive eller ionestyrkesensitive. Derfor kunne det ha vore nyttig å gjere svellingsforsøka på nytt med bufferløysingar med lik ionestyrke. Det kan òg vera interessant å sjå om temperatur kan påvirke svellingen til hydrogelane.

Det kunne ha vore interessant å måle svelling på andre måtar enn ved å vege dei. Planen med formingsforsøka var å lage hydrogeltrådar slik at dei svellingen kunne målast i kor mykje lenger hydrogelen vart etter den fekk svelle. Det kunne ha vore interessant å sjå meir på, men då bør hydrogelane lagast i former. Det hadde òg vore mogleg å måle volumendring.

18 Referanseliste

- [1] G. M. Kontogeorgis og S. Kiil. *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*. Wiley, 2016.
- [2] J. Brinker og G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic press inc, 1990.
- [3] Amir Abbas Matin. *Schematic representation of the surfactant and formation of a micelle from its monomers beyond its critical micellar concentration (CMC)*. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-surfactant-and-formation-of-a-micelle-from-its-monomers_fig6_221922579[Internett]. 2012. (Sjekka 18.02.2019).
- [4] Royal Society of Chemistry. *Molecular shapes and critical packing parameter CPP of surfactants and lipids*. https://www.researchgate.net/figure/Molecular-shapes-and-critical-packing-parameter-CPP-of-surfactants-and-lipids-and-the_fig1_312488747[Internett]. 2014. (Sjekka 18.02.2019).
- [5] Z. Teng, G. Zheng, Y. Dou og W. Li. «Highly Ordered Mesoporous Silica Films with Perpendicular Mesochannels by a Simple Stober-Solution Growth Approach». I: *Angewandte Chemie - International Edition* 51.9 (2012).
- [6] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D F. Ramsay, K. S. W. Sing og K. K. Unger. «Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)». I: *Pure and Applied Chemistry* 66.8 (1994), s. 1739–1758.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli og J. S. Bec. «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism». I: *Nature* 359 (1992), s. 710–712.
- [8] B. Li, W. Ma, C. Han, J. Liu, X. Pang og X. Gao. «Preparation of MCM-41 incorporated with transition metal substituted polyoxometalate and its catalytic performance in esterification». I: *Microporous and Mesoporous Materials* 156 (2012), s. 73–79.
- [9] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real og J. Pérez-Pariente. «A New Property of MCM-41: Drug Delivery System». I: *Chemistry of materials* (2001).
- [10] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng og J. G. Martinez. «Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41». I: *Chem. Commun.* ,51.43 (2014), s. 8900–8911.

- [11] L. Nahar og I. U. Arachchige. «Sol-Gel Methods for the Assembly of Metal and Semiconductor Nanoparticles». I: *JSM Nanotechnology and Nanomedicine* (2013).
- [12] J. D. Wright og N. A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. CRC Press, 2001.
- [13] W. Stöber, A. Fink og E. Bohn. «Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range». I: *Journal of Colloid and Interface Science* 26.1 (1968).
- [14] F. Ullah, M. Bisyrul H. Othman, F. Javed, Zu. Ahmad og H. M. Akil. «Classification, processing and application of hydrogels: A review». I: *Materials Science and Engineering C* 57 (2015), s. 414–433.
- [15] K. Numata. *Silk Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. Woodhead Publishing, 2014.
- [16] Y. Liu, W. He, Z. Zhang og B. P. Lee. «Recent Developments in Tough Hydrogels for Biomedical Applications». I: *gels* 4.2 (2018), s. 46.
- [17] M. P. Stevens. *Polymer Chemistry an Introduction*. Oxford University Press, 1999.
- [18] W. Hu, Z. Wang, Y. Xiao, S. Zhang og J. Wang. «Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels». I: *Biomaterials Science* 7 (2018), s. 843–855.
- [19] J. W. Goodwin og R. W. Hughes. *Rheology for Chemists : An Introduction*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- [20] M. A. Meyers og K. K. Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2009.
- [21] R.M.S. Sigrist¹, J. Liau¹, A. El Kaffas¹, M. C. Chammas og J.K. Willmann. «Ultrasound Elastography: Review of Techniques and Clinical Applications». I: *Theranostics* 7.5 (2017), s. 1303–1329.
- [22] O. Wichterle og D. Lim. «Hydrophilic Gels for Biological Use». I: *Nature* 185 (1960), s. 117–118.
- [23] P. C. Nicolson og J. Vogt. «Soft contact lens polymers: an evolution». I: *Biomaterials* (2001).
- [24] M. A. Wisniewska, J. G. Seland og W. Wang. «Determining the scaling of gel mesh size with changing crosslinker concentration using dynamic swelling, Rheometry, and PGSE NMR Spectroscopy». I: *Journal of Applied Polymer Science* 135.45 (2018).

- [25] Y. Brudno og D. J. Mooney. «On-demand drug delivery from local depots». I: *Journal of Controlled Release* 219 (2015), s. 8–17.
- [26] E. Caló og V. V. Khutoryanskiy. «Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial product». I: *European Polymer Journal* (2014).
- [27] N. F. Sheppard Jr., R. C. Tuckerand og S. Salehi-Had. «Design of a conductimetric pH microsensor based on reversibly swelling hydrogels». I: *Sensors and Actuators B: Chemical* 10.2 (1993), s. 73–77.
- [28] J. L. Velada, Y. Liu og M. B. Hugh. «Effect of pH on the swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropylacrylamide with acidic comonomers». I: *Macromolecular Chemistry and Physics* 199.6 (1998), s. 1127–1134.
- [29] P. Gupta, K. Vermani og S. Garg. «Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery». I: *Drug discovery today* 7.10 (2002), s. 569–579.
- [30] H. Li, F. Lai og R. Luo. «Analysis of Responsive Characteristics of Ionic-Strength-Sensitive Hydrogel with Consideration of Effect of Equilibrium Constant by a Chemo-Electro- Mechanical Mode». I: *American Chemical Society - Langmuir article* 25.22 (2009), s. 13142–13150.
- [31] G. Gerlach, M. Guenther, J. Sorber, G. Suchanek, K. F. Arndt og A. Richter. «Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels». I: *Sensors and Actuators A: Chemical* 111 (2005), s. 555–561.
- [32] A. K. Pathak, D. K. Chaudhary og V. K. Singh. «Broad range and highly sensitive optical pH sensor based on Hierarchical ZnO microflowers over tapered silica fiber». I: *Sensors and Actuators A: Physical* 280 (2018), s. 399–405.
- [33] S. Singh og B. D. Gupta. «Fabrication and characterization of a highly sensitive surface plasmon resonance based fiber optic pH sensor utilizing high index layer and smart hydrogel». I: *Sensors and Actuators B: Chemical* 138 (2012), s. 2640–2646.
- [34] G. Q. Zhang, L. S. Zha, M. H. Zhou, J. H. Ma og B. R. Liang. «Preparation and Characterization of pH- and Temperature-Responsive Semi-interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on Linear Sodium Alginate and Crosslinked Poly(N-isopropylacrylamide)». I: *Colloid and Polymer Science* 285.4 (2004), s. 479–484.
- [35] Y. Liang, J. Xue, B. Du og J. Nie. «Ultrastiff, Tough, and Healable Ionic-Hydrogen Bond Cross-Linked Hydrogels and Their Uses as Building Blocks To

- Construct Complex Hydrogel Structures». I: *ACS Applied Materials and Interfaces* 31.4 (2019), s. 1430–1440.
- [36] R. Nortvedt, F. Brakstad, O. M. Kvalheim og T. Lundstedt. *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*. Tidsskriftforlaget Kjemi, 1996.
- [37] G. P. Box, J. S. Hunter og W. G. Hunter. *Statistics for Experimenters; Design, Innovation, and Discovery*. Wiley, 2005.
- [38] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nystrom, J. Pettersen og R. Bergman. «Experimental design and optimization». I: *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 42 (1998), s. 3–40.
- [39] K. M. Herdlevær. «Multivariat analyse av nær-infrarød spektroskopi og av fysiske egenskaper i piperazin-aktivert 2-amino-2-metylpropanol og blandingsforholdets effekt på CO₂ -absorpsjon.» Masteroppg. Universitetet i Bergen, 2018.
- [40] Universitetet i Bergen. *Skanningelektronmikroskop*. <https://www.uib.no/elmi/56375/skanningelektronmikroskop>[Internett]. 2019. (Sjekka 05.02.2019).
- [41] Universitetet i Bergen. *Transmisjonselektronmikroskop*. <https://www.uib.no/elmi/57122/transmisjonselektronmikroskop>[Internett]. 2019. (Sjekka 05.02.2019).
- [42] Agar scientific. *SEM Turbo Carbon Coater*. <http://www.agarscientific.com/sem-turbo-carbon-coater.html>[Internett]. (Sjekka 28.03.2019).
- [43] J. Bassett, R.C. Denney, G.H. Jeffery og J. Mendham. *Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis*. 4. utg. Longman Scientific og Technical, 1978.
- [44] W. R. Carmody. «An Easily Prepared Wide Range Buffer Series». I: *Journal of Chemical Education* 38.11 (1961), s. 559.
- [45] M. Helbæk. *Statistikk for kjemikere*. Akademiske forlag, 2008.

Appendiks

A Utstyr

Det viktigaste utstyret som vart brukt i dette prosjektet.

- Objektglas
- Analysevekt med fire desimalar
- Automatpipetter; 10-100 μ l, 100-1000 μ l og 1,00-5,00 ,ml
- Magnetrorar m/roremagnet
- Dramsglass 10 ml
- Eingongssprøyter 10 ml

A.1 Elektrisk utstyr

- Vassbad
- Ultralydbad
- Varmeskap

A.2 HMS utstyr

- Nitrillhanskar
- AlphaTec Solvex 37-675 hanskar
- Vernebriller
- Støvmاسke

B Designmatriser for silikaforsøk

Forsøk a Tabell 25 viser dei definerte verdiane for høgt og lågt nivå til variablane i silikaforsøk a. Tabell 26 er designmatrisa for silikaforsøk a med y_1 som partikkelstørrelse og y_2 som filmdanning (er det funne film på SEM-bilda? Ja = 1 nei = 0).

Tabell 25: Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk a.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4
x_2 : Etanol/vatn volum forhold	0,2	0,4
x_3 : Ammoniakk konsentrasjon (mM)	2	20
x_4 Reaksjonstid (timar)	24	48

Tabell 26: Designmatrise for 2^{4-1} fd, for silikaforsøk a, med partikkelstørrelse som y_1 og filmdannelse som y_2 og utrekna verdiar for x-ane.

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1x_2 = x_3x_4$	$x_1x_3 = x_2x_4$	$x_1x_4 = x_2x_3$	y_1	y_2
1	-	-	-	-	+	+	+	239	1
2	+	-	-	+	-	-	+	309	1
3	-	+	-	+	-	+	-	833	0
4	+	+	-	-	+	-	-	500	1
5	-	-	+	+	+	-	-	200	1
6	+	-	+	-	-	+	-	140	1
7	-	+	+	-	-	-	+	661	0
8	+	+	+	+	+	+	+	660	0
x for y_1	-41	221	-28	58	-43	25	25	443	
x for y_2	0,125	-0,375	-0,125	-0,125	0,125	-0,125	-0,125		0,625

Forsøk b Tabell 27 viser dei definerte verdiane for høgt og lågt nivå til variablane i silikaforsøk b. Tabell 28 er designmatrisa for silikaforsøk b med y som danning av granbar-lignande struktur (er det funne granbarstruktur på SEM-bilda? Mykje = 2, litt = 1 ingenting = 0).

Tabell 27: Betingelsane for høgt og lågt nivå for silika forsøk b.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4
x_2 : Etanol/vatn volum forhold	0,1	0,2
x_3 : Ammoniakk konsentrasjon (mM)	10	20
x_4 Reaksjonstid (timar)	3	48

Tabell 28: Designmatrise for 2^{4-1} fd, forsøk b, med y som grad av granbar-liknande-struktur danna og utrekna effektar for variablane (x-ane).

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1x_2 = x_3x_4$	$x_1x_3 = x_2x_4$	$x_1x_4 = x_2x_3$	y
1	-	-	-	-	+	+	+	0
2	+	-	-	+	-	-	+	2
3	-	+	-	+	-	+	-	0
4	+	+	-	-	+	-	-	0
5	-	-	+	+	+	-	-	2
6	+	-	+	-	-	+	-	1
7	-	+	+	-	-	-	+	0
8	+	+	+	+	+	+	+	1
	0,25	-0,50	0,25	0,50	0	-0,25	0	0,75

Forsøk c Tabell 29 viser dei definerte verdiane for høgt og lågt nivå til variablane i silikaforsøk c. Tabell 30 er designmatrisa for silikaforsøk c med y som filmdanning (er det funne film på SEM-bilda? Ja = 1 nei = 0).

Tabell 29: Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk c.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4
x_2 : Etanol/vatn volum forhold	0,20	0,31
x_3 : Ammoniakk konsentrasjon (mM)	10	20
x_4 Reaksjonstid (timar)	3	24

Tabell 30: Designmatrise for 2^{4-1} fd, forsøk c, med y som grad av danning av film og utrekna x-ar

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1x_2 = x_3x_4$	$x_1x_3 = x_2x_4$	$x_1x_4 = x_2x_3$	y
1	-	-	-	-	+	+	+	1
2	+	-	-	+	-	-	+	1
3	-	+	-	+	-	+	-	0
4	+	+	-	-	+	-	-	0
5	-	-	+	+	+	-	-	1
6	+	-	+	-	-	+	-	1
7	-	+	+	-	-	-	+	0
8	+	+	+	+	+	+	+	1
	0,125	-0,375	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,625

Forsøk e og f Tabell 31 viser dei definerte verdiane for høgt og lågt nivå til variablane i silikaforsøk e og f. Tabell 32 er designmatrisa for silikaforsøk f med y_1 som gjennomsnittleg partikkelstørrelse og y_2 som differanse mellom største og minste partikkel frå TEM bildene. SEM bildene er det ikkje mogleg å finne noko samanheng mellom, og det er derfor ikkje tatt med nokre resultat frå dei, verken frå forsøk e eller f. Designmatrisa for forsøk e er lik den til forsøk f.

Tabell 31: Betingelsane for høgt og lågt nivå for silikaforsøk e og f.

Variabel	e		f	
	-	+	-	+
x ₁ : CTAB/TEOS forhold	1,0	1,4	1,0	1,4
x ₂ : Etanol/vatn volum forhold	0,20	0,31	0,20	0,31
x ₃ : Ammoniakk konsentrasjon (mM)	10	20	10	20
x ₄ Reaksjonstid (timar)	3	24	3	24
x ₅ Temperatur (°C)	20	80	40	80

Tabell 32: Designmatrise for 2⁵⁻²fd, silikaforsøk f, med y₁ som størrelse på silikapartiklar og y₂ som differanse i størrelse på silikapartiklar.

	x ₁ = x ₂ x ₅	x ₂ = x ₁ x ₅	x ₃ = x ₄ x ₅	x ₄ = x ₃ x ₅	x ₅ = x ₁ x ₂ = x ₃ x ₄	x ₁ x ₃ = x ₂ x ₄	x ₂ x ₃ = x ₁ x ₄	y ₁	y ₂
	-	-	-	-	+	+	+	0,02	0,02
	+	-	-	+	-	-	+	0,03	0,01
	-	+	-	+	-	+	-	0,07	0,04
	+	+	-	-	+	-	-	0,12	0,04
	-	-	+	+	+	-	-	0,07	0,02
	+	-	+	-	-	+	-	0,06	0,07
	-	+	+	-	-	-	+	0,15	0,07
	+	+	+	+	+	+	+	0,09	0,05
y ₁	0,00	0,03	0,02	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,08	
y ₂	0,003	0,010	0,013	-0,010	-0,008	0,005	-0,003		0,04

C Designmatriser for hydrogelforsøk

Forsøk a Tabell 34 er designmatrisa for hydrogel forsøk a med y som viskositet og utrekning av x verdiane. Definert høgt og lågt nivå er gitt i tabell 33. Viskositeten i dette forsøket vart ikkje målt, men dei forskjellige hydrogelane vart delt inn i to kategoriar etter kor viskøse dei var. 2 var meir viskøs enn 1.

Tabell 33: Betingelsane for høgt og lågt nivå for hydrogelforsøk a.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : AAc/NIPAM forhold (%)	5/95	10/90
x_2 : DAT konsentrasjon (mmol/l)	9,0	98,0
x_3 : APS/TEMED konsentrasjon ($\mu\text{mol/l}$)	79,6	159,2

Tabell 34: Designmatrise for 2^3 fd, for hydrogelforsøk a. y er stivhet, den er ikkje målt, det er berre ein ca. verdi.

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	-	-	-	+	+	+	-	1
2	+	-	-	-	-	+	+	1
3	-	+	-	-	+	-	+	2
4	+	+	-	+	-	-	-	1
5	-	-	+	+	-	-	+	1
6	+	-	+	-	+	-	-	1
7	-	+	+	-	-	+	-	2
8	+	+	+	+	+	+	+	2
	-0,125	0,375	0,125	-0,125	0,125	0,125	0,125	1,375

Forsøk b Tabell 36 er designmatrisa for hydrogel forsøk b med y som viskositet og utrekning av x verdiane. Definert høgt og lågt nivå er gitt i tabell 35. Viskositeten i dette forsøket vart ikkje målt, men dei forskjellige hydrogelane vart delt inn etter kor flytande dei var på same måte som i hydrogelforsøk a, berre med tre nivå i staden for to. 0 er nesten heilt flytande, 1 og 2 er begge typiske hydrogelar, men 1 er mindre visøks enn 2.

Tabell 35: Betingelsane for høgt og lågt nivå for hydrogel forsøk b.

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x_1 : AAc/NIPAM forhold (%)	5/95	10/90
x_2 : DAT konsentrasjon (mmol/l)	9,8	98,0
x_3 : APS/TEMED konsentrasjon (μ mol/l)	79,6	159,2

Tabell 36: Designmatrise for 2^3 fd, for hydrogel forsøk b. y er stivhet, den er ikkje målt, det er berre ein ca. verdi.

Forsøk nr	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	-	-	-	+	+	+	-	2
2	+	-	-	-	-	+	+	1
3	-	+	-	-	+	-	+	1
4	+	+	-	+	-	-	-	2
5	-	-	+	+	-	-	+	1
6	+	-	+	-	+	-	-	0
7	-	+	+	-	-	+	-	2
8	+	+	+	+	+	+	+	2
	-0,125	0,375	-0,125	0,375	-0,125	0,375	-0,125	1,375

C.1 Multivariat forsøk med svelling av poly(NIPAM-co-AAc)

Samanliknar svelling til poly(NIPAM-co-AAc) som om det var $6 \cdot 2^3$ fd. Ein samanliknar pH 4 og 6, ein pH 4 og 8, ein pH 4 og 10, ein pH 6 og 8, ein pH 6 og 10 og ein pH 8 og 10. Tabell 37 gir høgt og lågt nivå for variablane i svellingsforsøket for poly(NIPAM-co-AAc)

Designmatrisene for forsøka er gitt i tabell 38 og 39. I tabell 38 er resultatata for samanlikning av pH 4 og 6, pH 4 og 8 og pH 4 og 10 gitt. I tabell 39 er resultatata for samanlikning av pH 6 og 8, pH 6 og 10 og pH 8 og 10 gitt.

Tabell 37: Betingelsane for høgt og lågt nivå for svellingsforsøket for poly(NIPAM-co-AAc).

Variabel	Lågt nivå (-)	Høgt nivå (+)
x ₁ : AAc/NIPAM forhold (%)	5/95	10/90
x ₂ : DAT konsentrasjon (mmol/l)	37	73
x ₃ : pH	4	10

Tabell 38: Designmatrise for svellingsforsøket til poly(NIPAM-co-AAc), samanlikning av pH-ane 4 og 10, 4 og 6 og 4 og 8.

	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	y ₁ pH 4 og 10	y ₂ pH 4 og 6	y ₃ pH 4 og 8
1	-	-	-	-	+	+	+	17,8	17,8	17,8
2	+	-	-	+	-	-	+	12,0	12,0	12,0
3	-	+	-	+	-	+	-	15,5	15,5	15,5
4	+	+	-	-	+	-	-	14,7	14,7	14,7
5	-	-	+	+	+	-	-	20,3	23,5	28,4
6	+	-	+	-	-	+	-	21,1	28,5	22,6
7	-	+	+	-	-	-	+	27,8	16,8	24,8
8	+	+	+	+	+	+	+	28,4	25,8	31,2
y ₁	-0,6	1,9	4,7	-0,7	0,6	1,0	1,8	19,7	19,3	20,9
y ₂	0,9	-1,1	4,3	-0,1	1,1	2,6	-1,2			
y ₃	-0,7	0,7	5,9	0,9	2,2	0,9	0,6			

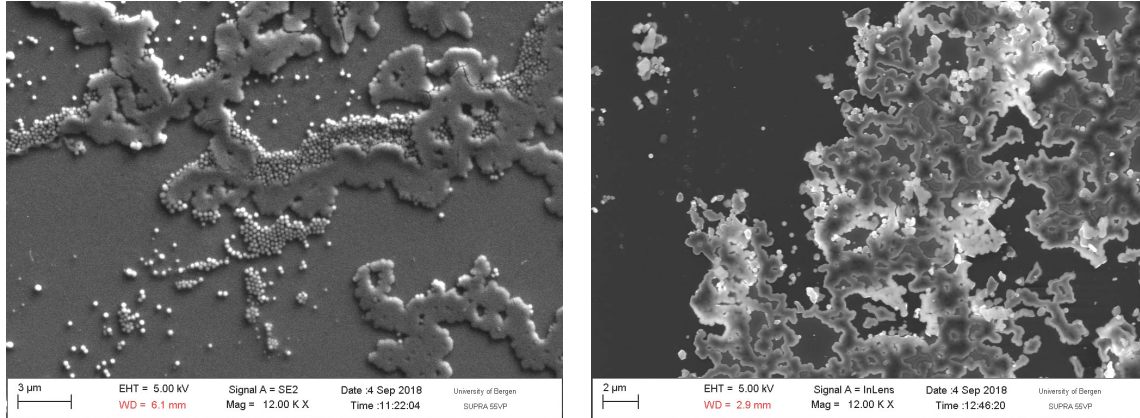
Tabell 39: Designmatrise for svellingsforsøket til poly(NIPAM-co-AAc), samanlikning av pH-ane 6 og 8, 6 og 10 og 8 og 10.

	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	y ₁ pH 6 og 8	y ₂ pH 6 og 10	y ₃ pH 8 og 10
1	-	-	-	-	+	+	+	23,5	23,5	28,4
2	+	-	-	+	-	-	+	28,5	28,5	22,6
3	-	+	-	+	-	+	-	16,8	16,8	24,8
4	+	+	-	-	+	-	-	25,8	25,8	31,2
5	-	-	+	+	+	-	-	28,4	20,3	20,3
6	+	-	+	-	-	+	-	22,6	21,1	21,1
7	-	+	+	-	-	-	+	24,8	27,8	27,8
8	+	+	+	+	+	+	+	31,2	28,4	28,4
y ₁	1,8	-0,6	1,5	1,0	2,0	-1,7	1,8	25,2	24,0	25,6
y ₂	1,9	0,7	0,4	-0,5	0,5	-1,6	3,0			
y ₃	0,2	2,5	-1,2	-1,6	1,5	0,1	1,2			

D SEM bilder

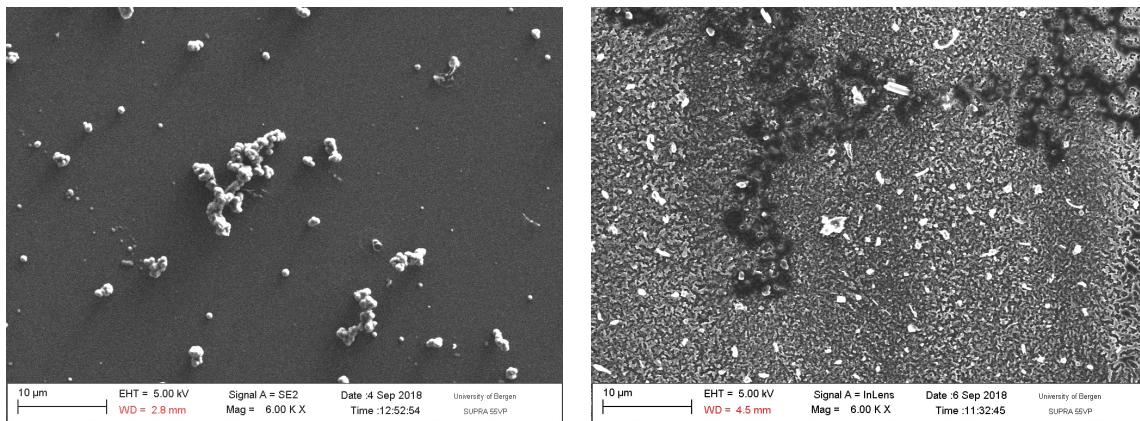
Forsøk a

Figur 28 til 31 er SEM bilder tatt av silikaforsøk a, det er eit bilde frå kvar prøve som vart sett på.



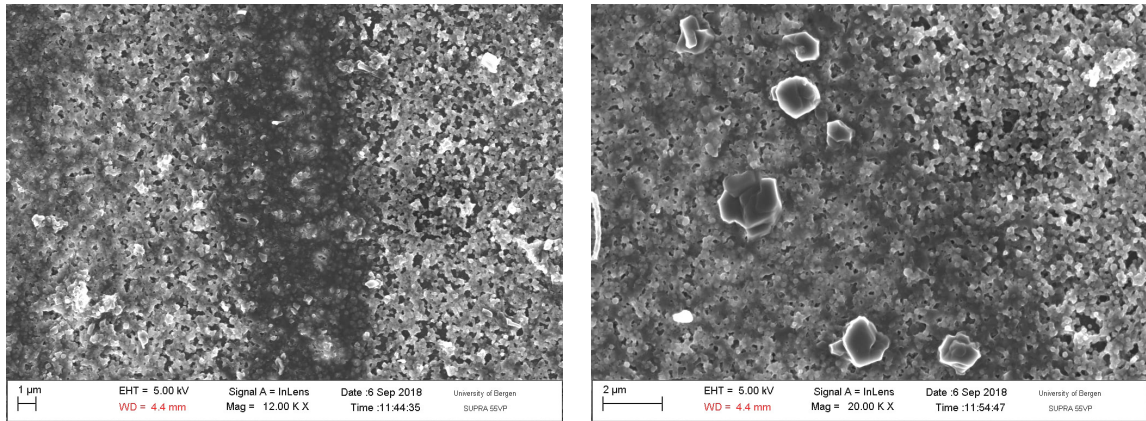
(a) Forsøk a, prøve 1. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk a, prøve 2. 12 000 gongar forstørra.

Figur 28: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk a.



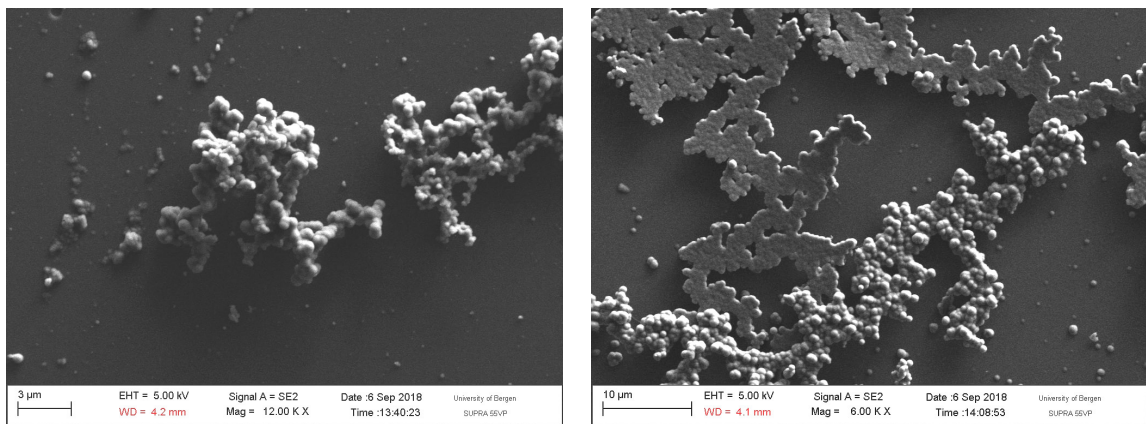
(a) Forsøk a, prøve 3. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk a, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

Figur 29: SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk a.



(a) Forsøk a, prøve 5. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk a, prøve 6. 20 000 gongar forstørra.

Figur 30: SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk a.

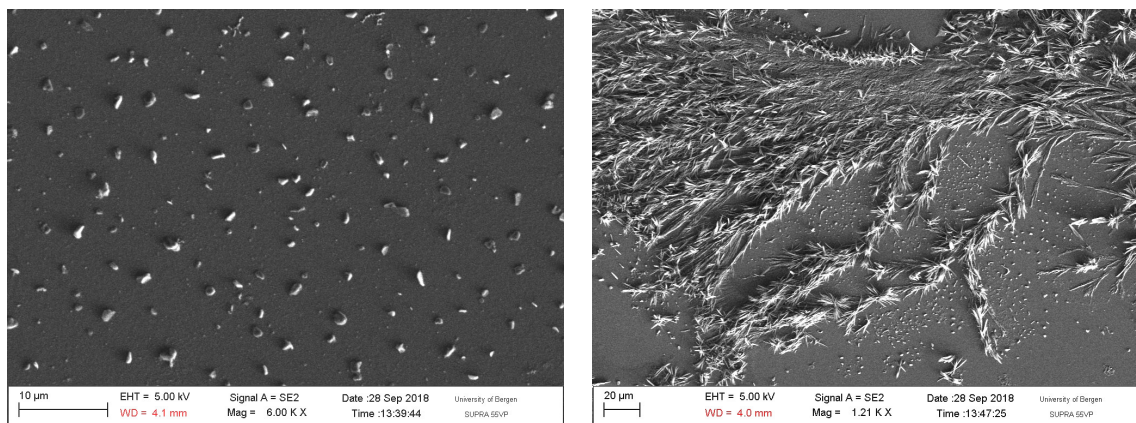


(a) Forsøk a, prøve 7. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk a, prøve 8. 6000 gongar forstørra.

Figur 31: SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk a.

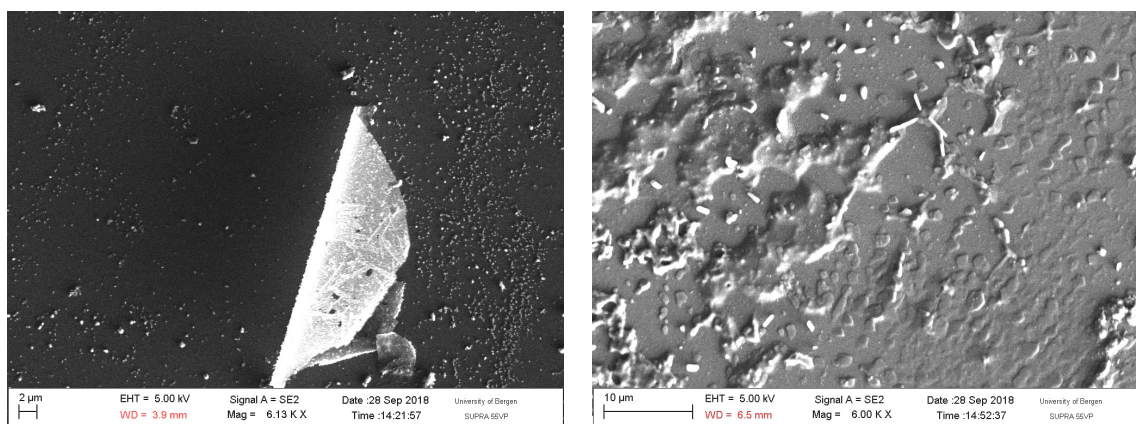
Forsøk b

Figur 32 til 35 er SEM bilder tatt av silikaforsøk b. Det er eit bilde frå kvar prøve som vart sett på.



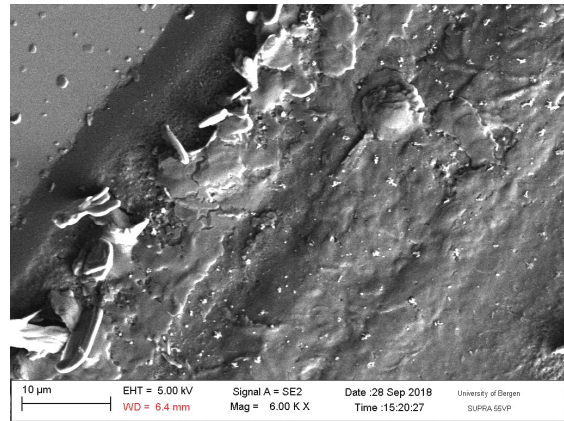
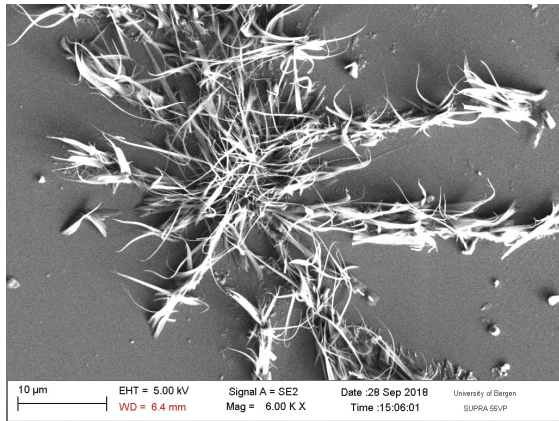
(a) Forsøk b, prøve 1. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk b, prøve 2. 1210 gongar forstørra.

Figur 32: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk b.



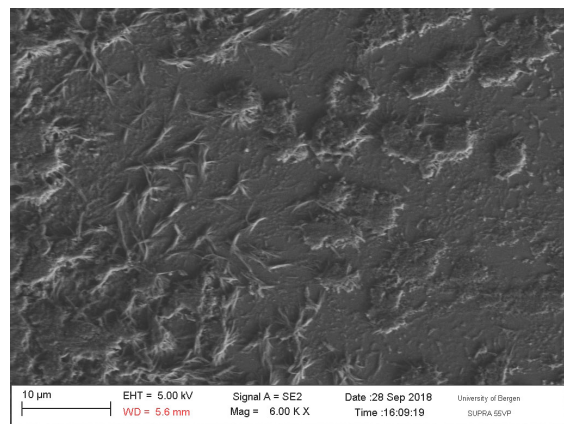
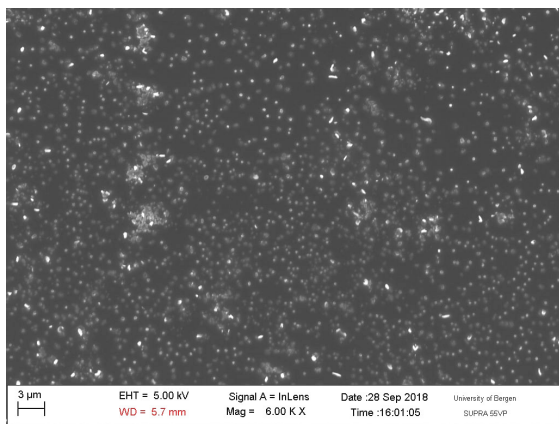
(a) Forsøk b, prøve 3. 6130 gongar forstørra. (b) Forsøk b, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

Figur 33: SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk b.



(a) Forsøk b, prøve 5. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk b, prøve 6. 6000 gongar forstørra.

Figur 34: SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk b.

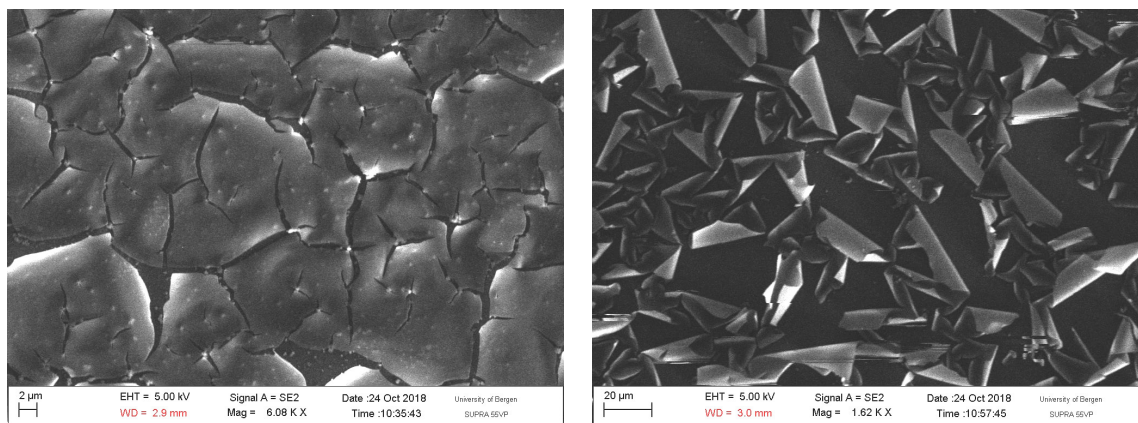


(a) Forsøk b, prøve 7. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk b, prøve 8. 6000 gongar forstørra.

Figur 35: SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk b.

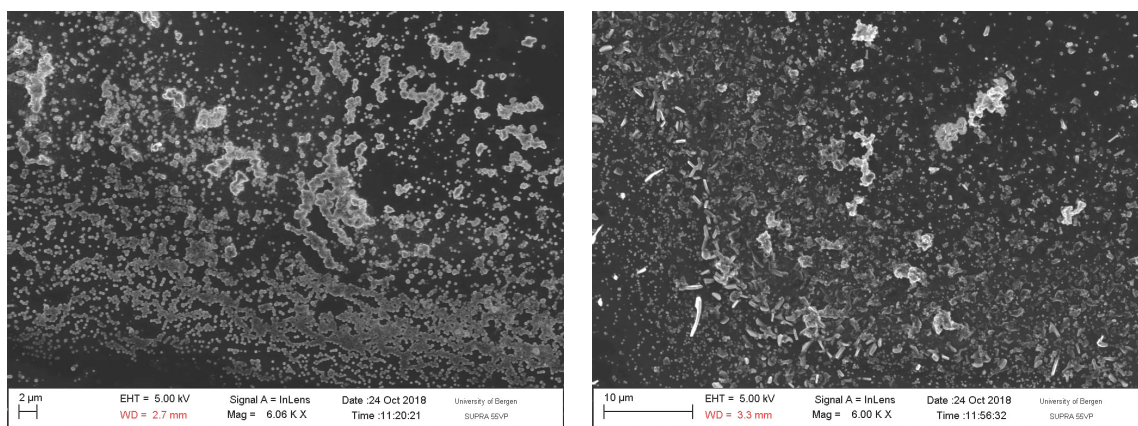
Forsøk c

Figur 36 til 39 er SEM bilder tatt av silikaforsøk c. Det er eit bilde frå kvar prøve som vart sett på.



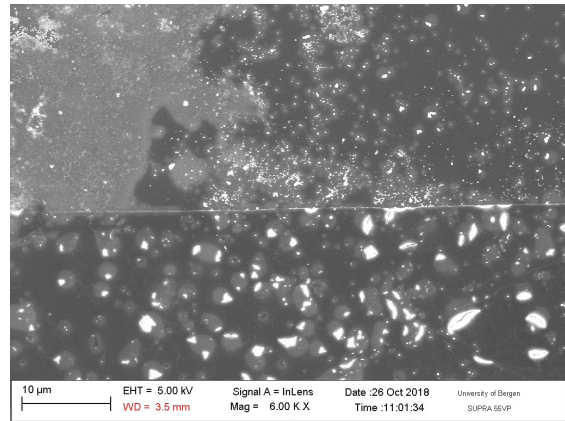
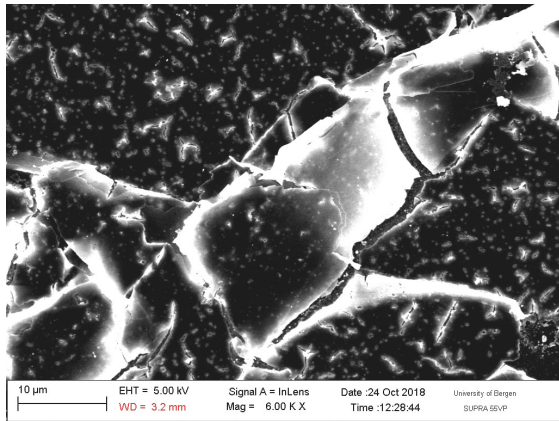
(a) Forsøk c, prøve 1. 6080 gongar forstørra. (b) Forsøk c, prøve 2. 1620 gongar forstørra.

Figur 36: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk c.



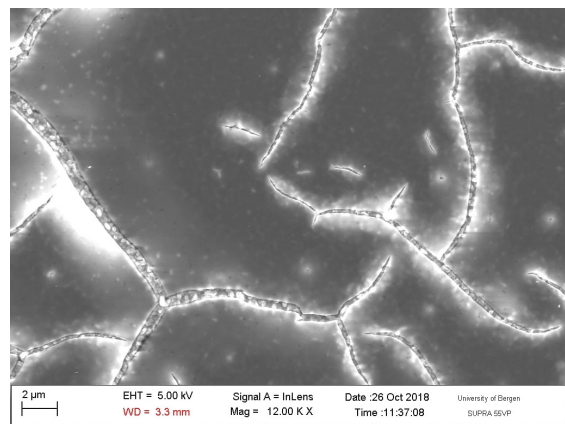
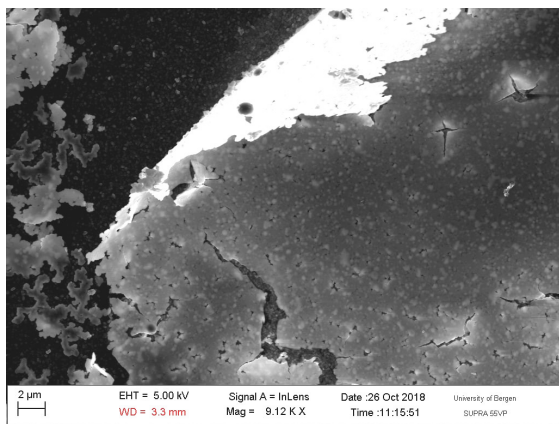
(a) Forsøk c, prøve 3. 6060 gongar forstørra. (b) Forsøk c, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

Figur 37: SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk c.



(a) Forsøk c, prøve 5. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk c, prøve 6. 6000 gongar forstørra.

Figur 38: SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk c.

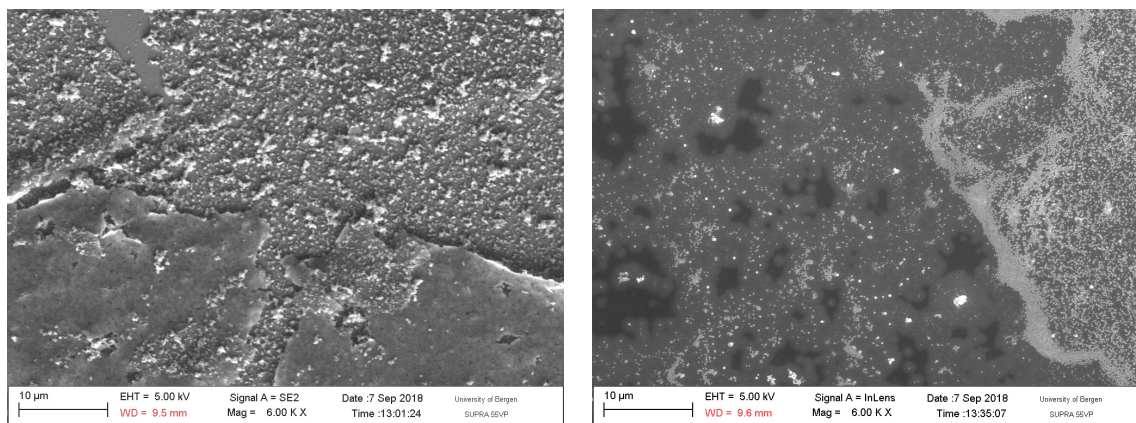


(a) Forsøk c, prøve 7. 9120 gongar forstørra. (b) Forsøk c, prøve 8. 12 000 gongar forstørra.

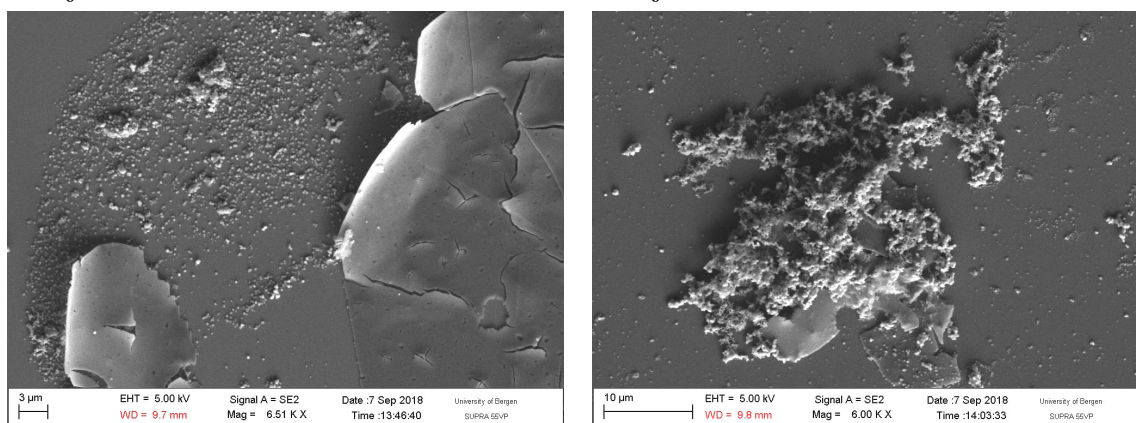
Figur 39: SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk c.

Forsøk d; tid

Figur 40 er bilder tatt av silikaforsøk d, der tid er einaste variabel. Det eit bilde frå kvar prøve som vart sett på.



(a) Forsøk d, prøve 1. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk d, prøve 2. 6000 gongar forstørra. Reaksjonstida er 3 timar.



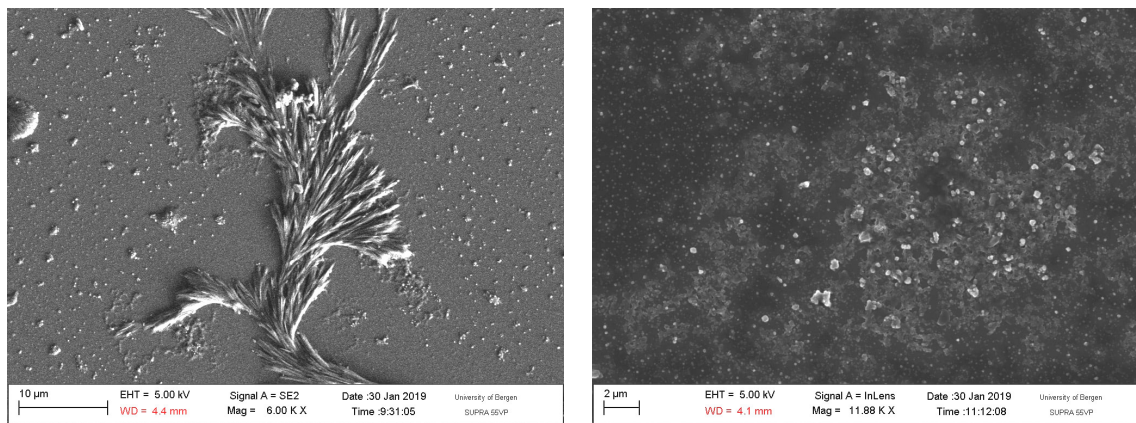
(c) Forsøk d, prøve 3. Reaksjonstida er 48 timar. (d) Forsøk d, prøve 4. Reaksjonstida er 72 timar.

Figur 40: SEM bilder frå silikaforsøk d.

Forsøk e og f; temperaturar

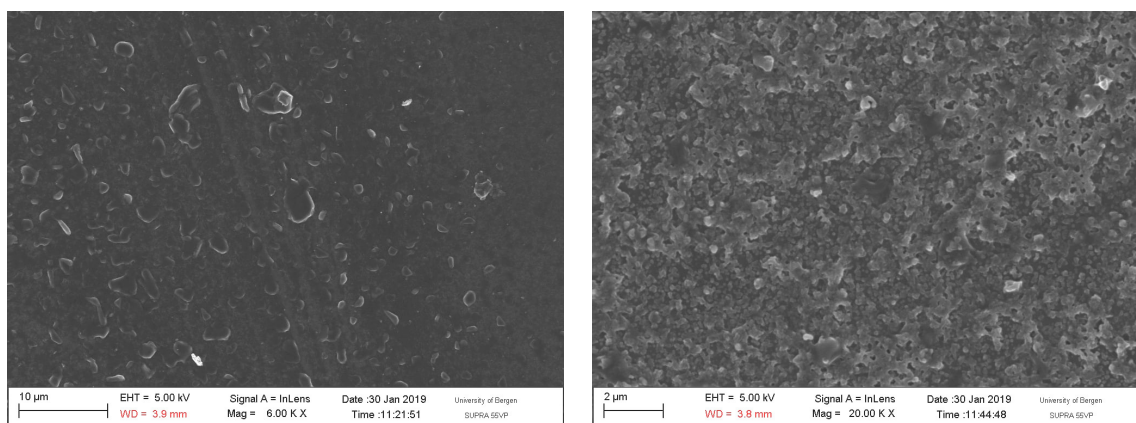
Figur 41 og 42 er SEM bilder frå forsøk e, dei forsøka er gjort ved romtemperatur. Figur 43 til 46 er SEM bilder frå forsøk f. Prøve 2, 4, 5 og 7 er laga ved 40 °C og 1, 3, 6 og 8 er gjort ved 80 °C.

Temperatur 12 bilder 20, 40 og 80 grader



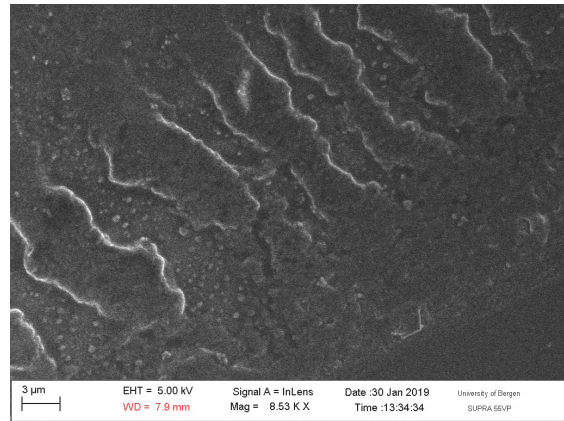
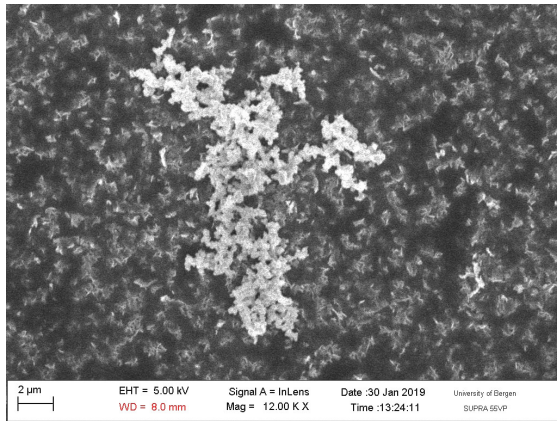
(a) Forsøk e, prøve 2. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk e, prøve 4. 11880 gongar forstørra.

Figur 41: SEM bilde frå prøve 2 og 4 frå silikaforsøk e.



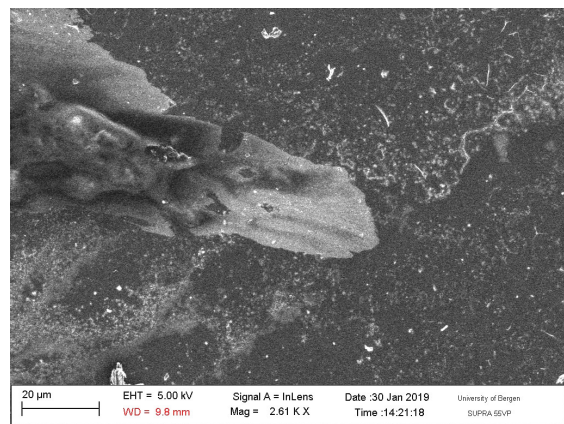
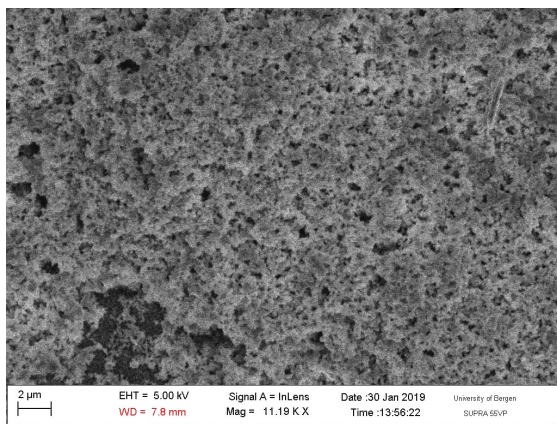
(a) Forsøk e, prøve 5. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk e, prøve 7. 20000 gongar forstørra.

Figur 42: SEM bilde frå prøve 5 og 7 frå silikaforsøk e.



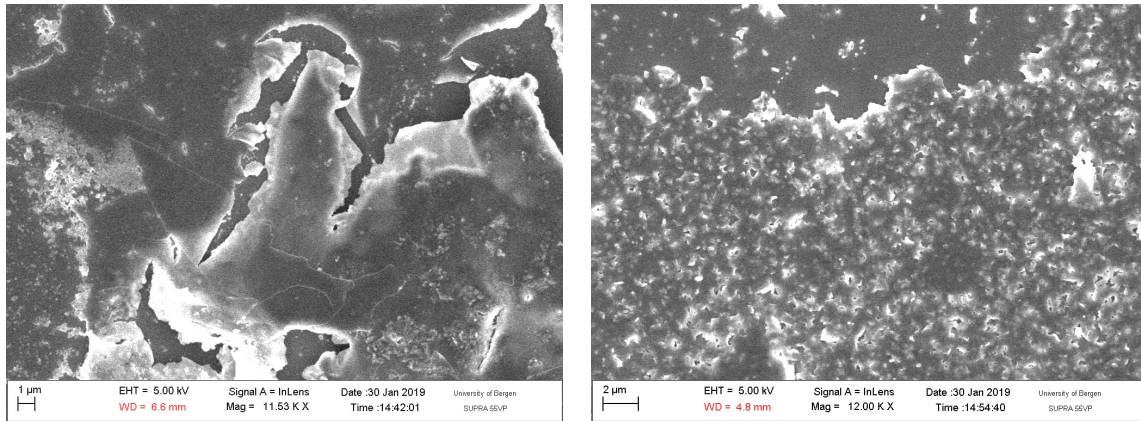
(a) Forsøk f, prøve 1. 12000 gongar forstørra. (b) Forsøk f, prøve 2. 8530 gongar forstørra.

Figur 43: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk f.



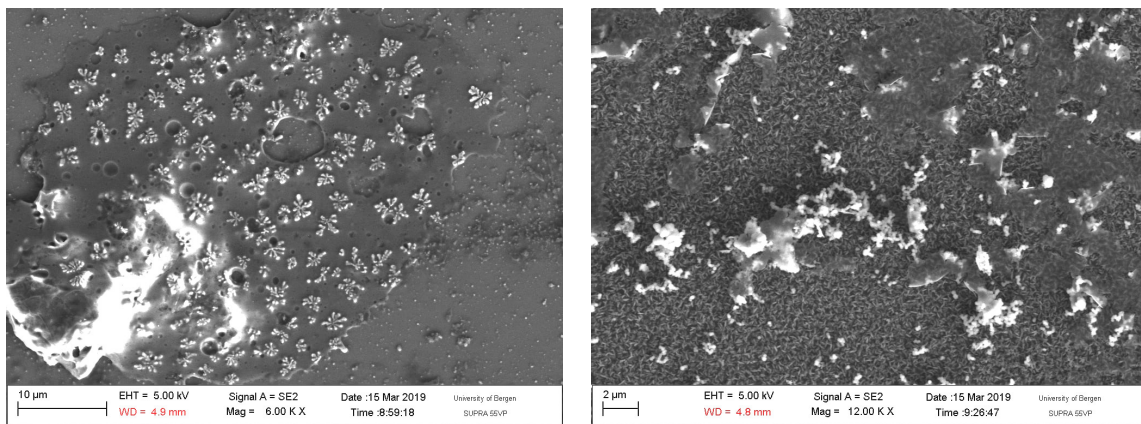
(a) Forsøk f, prøve 3. 11190 gongar forstørra. (b) Forsøk f, prøve 4. 2610 gongar forstørra.

Figur 44: SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk f.



(a) Forsøk f, prøve 5. 11530 gongar forstørra. (b) Forsøk f, prøve 6. 12000 gongar forstørra.

Figur 45: SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk f.

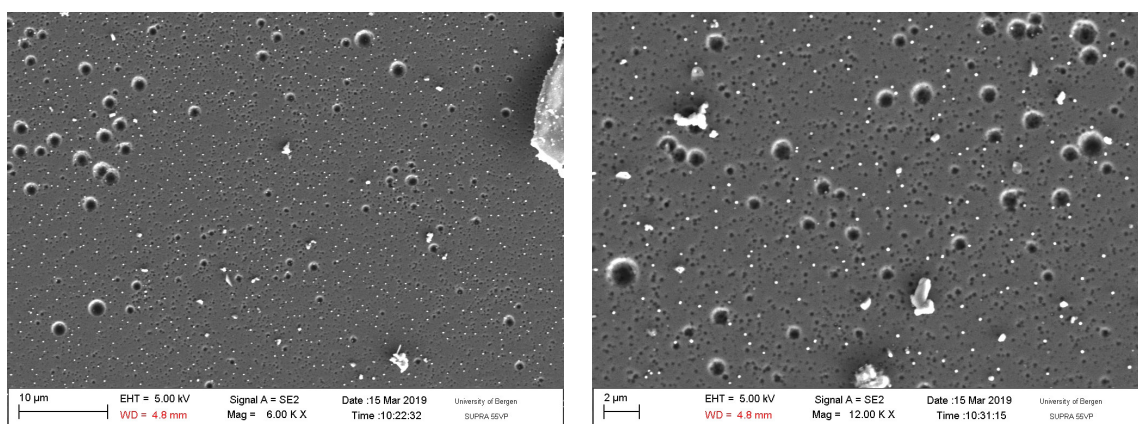


(a) Forsøk f, prøve 7. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk f, prøve 8. 12000 gongar forstørra.

Figur 46: SEM bilde frå prøve 7 og 8 frå silikaforsøk f.

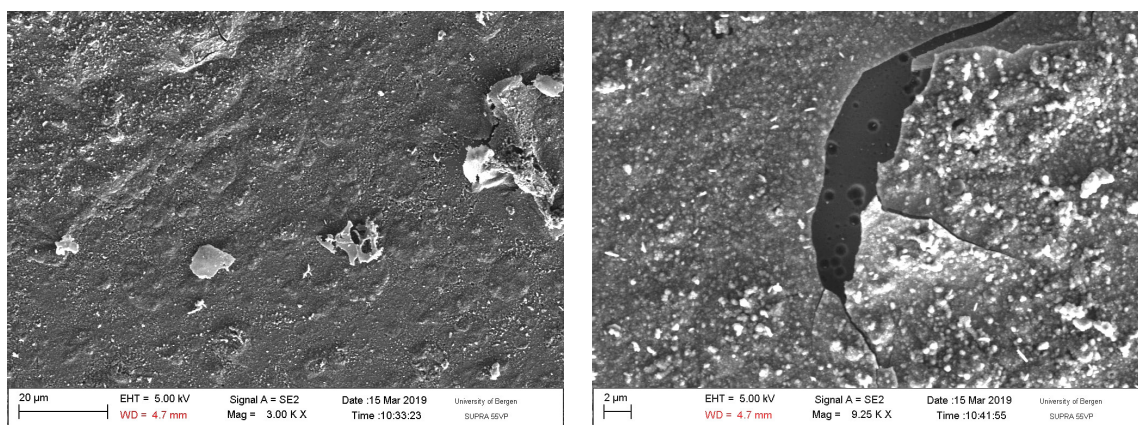
Forsøk g; høg CTAB konsentrasjon

Figur 47 til 50 er SEM bilder frå silikaforsøk g. Alle forsøka har 10 gongar så høg CTAB konsentrasjon som i dei tidligare forsøka. Prøve 1 og 3 har 0,37 g CTAB, mens 2 og 4 har 0,52 g CTAB. Prøve 1 og 2 er tilsett 40 μl TEOS, mens 3 og 4 har 400 μl .



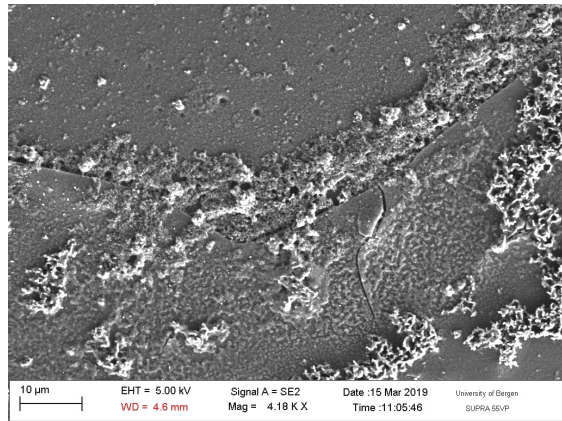
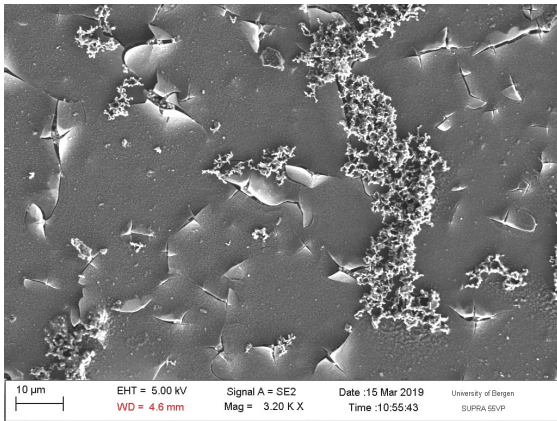
(a) Forsøk g, prøve 1. 6000 gongar forstørra. (b) Forsøk g, prøve 1. 12 000 gongar forstørra.

Figur 47: SEM bilde frå prøve 1 frå silikaforsøk g.



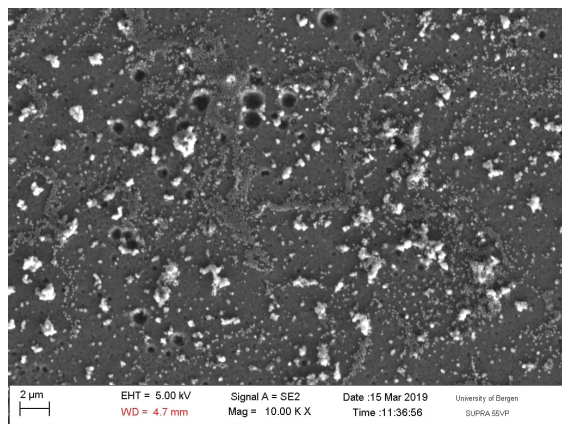
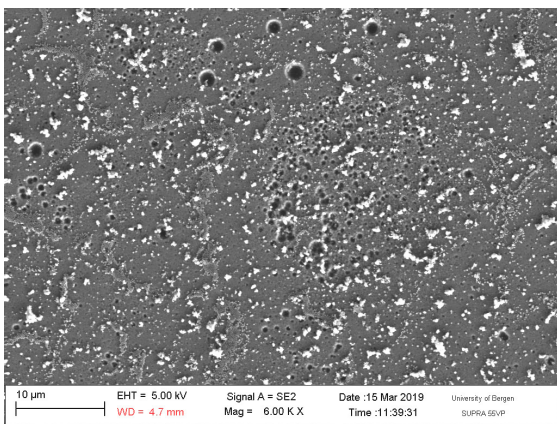
(a) Forsøk g, prøve 2. 3000 gongar forstørra. (b) Forsøk g, prøve 2. 9250 gongar forstørra.

Figur 48: SEM bilde frå prøve 2 frå silikaforsøk g.



(a) Forsøk g, prøve 3. 3200 gongar forstørra. (b) Forsøk g, prøve 3. 4180 gongar forstørra.

Figur 49: SEM bilde frå prøve 3 frå silikaforsøk g.

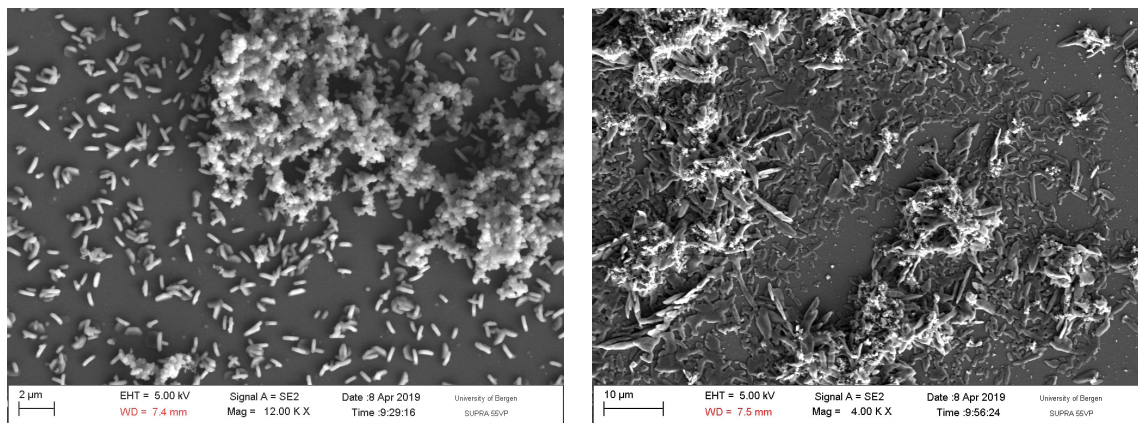


(a) Forsøk g, prøve 4.6000 gongar forstørra. (b) Forsøk g, prøve 4. 10000 gongar forstørra.

Figur 50: SEM bilde frå prøve 4 frå silikaforsøk g.

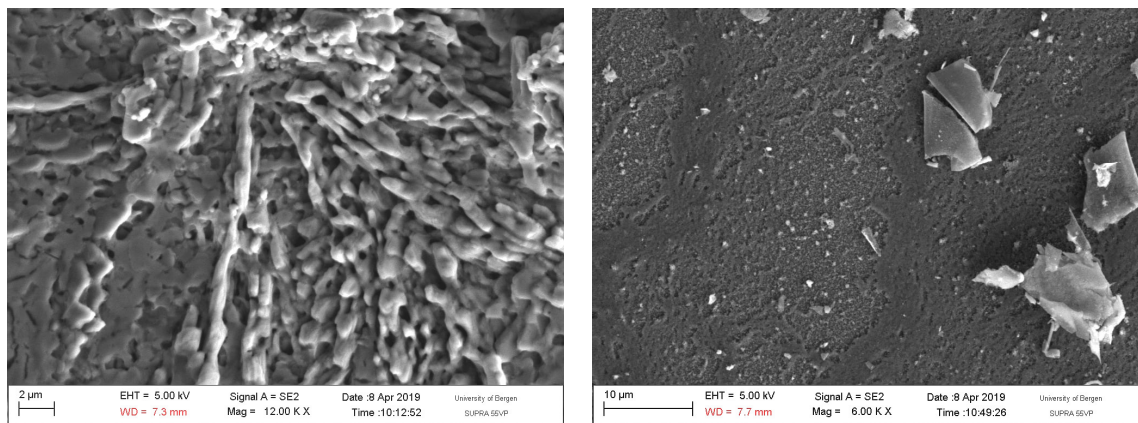
Forsøk h; høg CTAB konsentrasjon

Figur 51 til 53 er SEM bilder frå silikaforsøk h. Prøve 1 og 4 har 5 gongar CTAB konsentrasjon (0,26 g), prøve 2 og 5 har 10 gongar CTAB konsentrasjon (0,52 g), og prøve 3 og 6 har 15 gongar CTAB konsentrasjon (0,78 g). Prøve 1-3 har låg TEOS (40 μ l) mens 4-6 har høg TEOS (400 μ l).



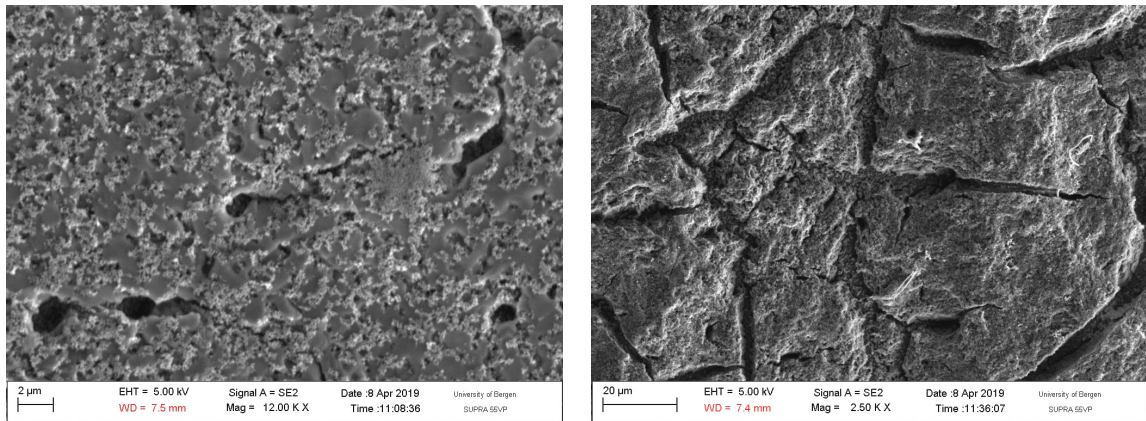
(a) Forsøk h, prøve 1. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk h, prøve 2. 4000 gongar forstørra.

Figur 51: SEM bilde frå prøve 1 og 2 frå silikaforsøk h.



(a) Forsøk h, prøve 3. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk h, prøve 4. 6000 gongar forstørra.

Figur 52: SEM bilde frå prøve 3 og 4 frå silikaforsøk h.

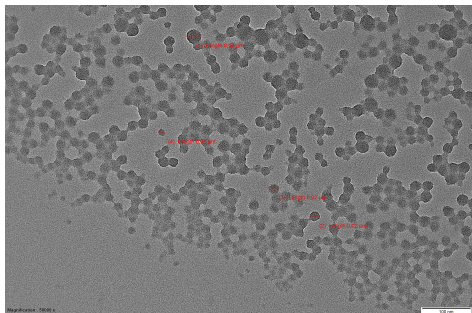


(a) Forsøk h, prøve 5. 12 000 gongar forstørra. (b) Forsøk h, prøve 6. 2500 gongar forstørra.

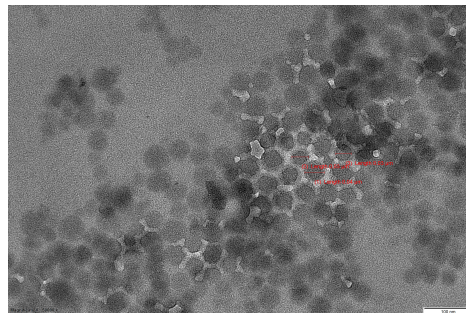
Figur 53: SEM bilde frå prøve 5 og 6 frå silikaforsøk h.

E TEM bilder

Figur 54 til 57 er TEM bilder tatt fra reaksjonsblandinga til silikaforsøk f.

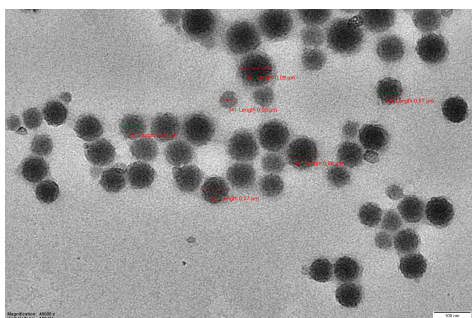


(a) TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 1 forsøk f.

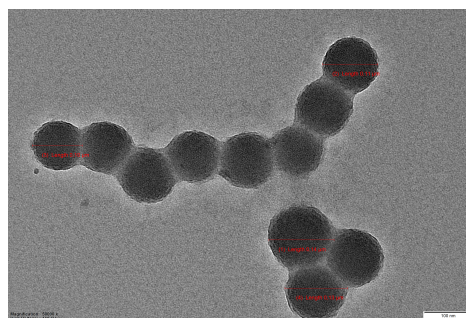


(b) TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 2 forsøk f.

Figur 54: TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 1 og 2 fra forsøk f.

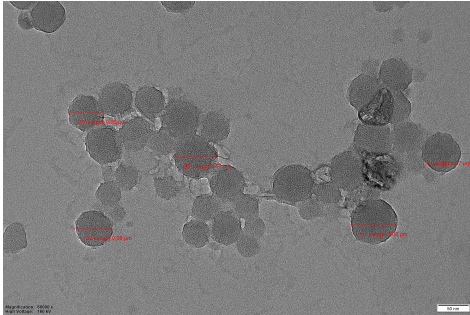


(a) TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 3 forsøk f.

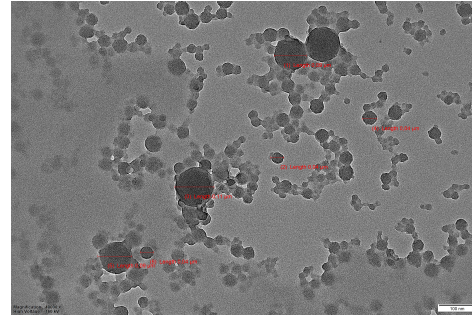


(b) TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 4 forsøk f.

Figur 55: TEM bilder fra partiklane i løysinga i prøve 3 og 4 fra forsøk f.

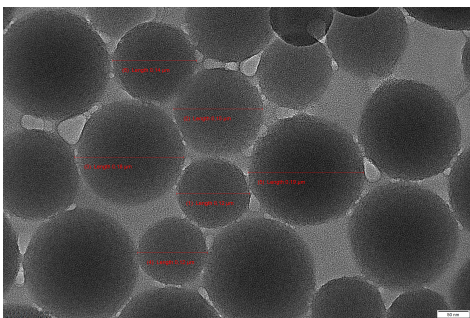


(a) TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 5 forsøk f.

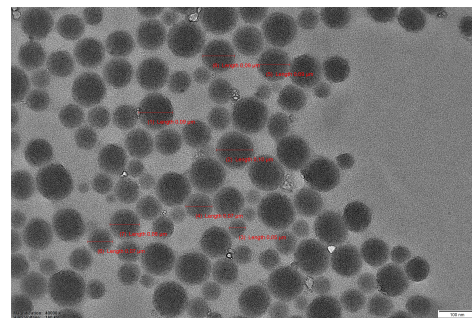


(b) TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 6 forsøk f.

Figur 56: TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 5 og 6 frå forsøk f.



(a) TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 7 forsøk f.

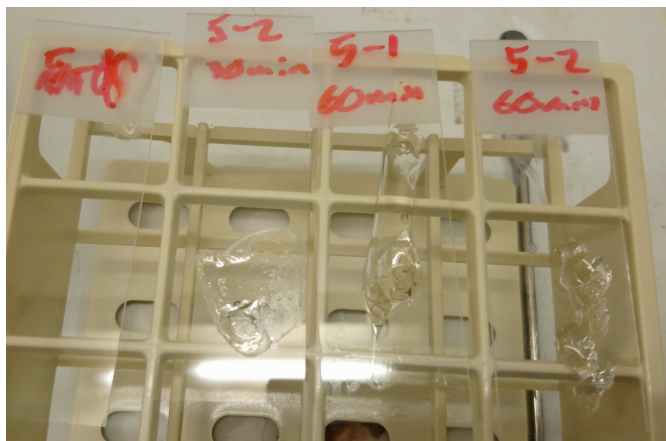


(b) TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 8 forsøk f.

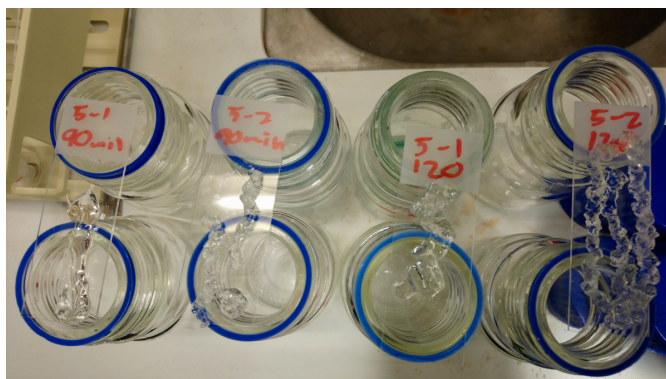
Figur 57: TEM bilder frå partiklane i løysinga i prøve 7 og 8 frå forsøk f.

F Bilder frå forming av hydrogel forsøka

Figur 58a er bilder frå det første forsøket på å forme poly(NIPAM-co-AAc), her er bildene tatt med ein gong den siste hydrogelen har blitt forma. Figur 58b er bilder frå det andre forsøket på å forme poly(NIPAM-co-AAc), her er bilde tatt etter hydrogelen har fått tørka.



(a) Korleis dei to forskjellige hydrogelane lar seg forme etter 30 minutt og 60 minutt.



(b) Korleis dei to forskjellige hydrogelane lar seg forme etter 90 minutt og 120 minutt.

Figur 58: Korleis dei to hydrogelane lar seg forme etter gitt tid. Hydrogelen blir mindre flytande etterkvart som tida går.



Figur 59: Det andre forsøket i forming av hydrogel. Bilde er tatt etter hydrogelane har tørka.

G Statistisk analyse av data frå ekspansjonsforsøk

Poly(NIPAM) hydrogeler

Svellingsforhold til dei forskjellige poly(NIPAM) hydrogelane ved forskjellige pH-ar, gjennomsnitt og standardavvik ved kvar pH og DAT-kons. er gitt i tabell 40.

F-test og T-test for forskjellen mellom ulike pH-ar er gitt i tabell 41 og 42. F-test og T-test for forskjellen mellom ulike DAT konsentrasjonar er gitt i tabell 43 og 44.

Tabell 40: Rådata til dei statistiske analysane. Svellingsforholdet til dei forskjellige prøvane ved ulik pH. Gjennomsnittleg svellingsforhold for prøvane og det empiriske standardavviket s . Gjennomsnittleg svellingsforhold for dei ulike pH-ane og det empiriske standardavviket s .

	pH = 4	pH = 6	pH =8	pH =10	Gjennomsnitt	s
Prøve 1	20,42	17,33	17,65	14,32	17,43	2,49
Prøve 2	21,52	17,33	15,93	15,57	17,59	2,73
Prøve 3	18,87	11,95	12,29	14,35	14,36	3,18
Gjennomsnitt pH	20,27	15,54	15,29	14,75		
s pH s	1,33	3,11	2,74	0,71		

Tabell 41: To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 2.

F-test pH	f_{obs}	$f_{\text{krit}} (0,025, 2, 2)$	$f_{\text{obs}} > f_{\text{krit}}$
4-6	5,43	39	nei
4-8	4,22	39	nei
4-10	3,51	39	nei
6-8	1,29	39	nei
6-10	19,03	39	nei
8-10	14,79	39	nei

Tabell 42: To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 4 frihetsgrader.

t-test pH	s	t_{obs}	$t_{\text{krit}} (0,025, 4)$	$t_{\text{obs}} > t_{\text{krit}}$
4-6	2,390	1,979	2,776	nei
4-8	2,153	2,312	2,776	nei
4-10	1,069	5,166	2,776	ja
6-8	2,928	0,085	2,776	nei
6-10	2,253	0,351	2,776	nei
8-10	2,000	0,395	2,776	nei

Tabell 43: To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.

F-test DAT	f_{obs}	$f_{\text{krit}} (0,025, 3, 3)$	$f_{\text{obs}} > f_{\text{krit}}$
1-2	1,20	15,44	nei
1-3	1,63	15,44	nei
2-3	1,36	15,44	nei

Tabell 44: To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.

T-test DAT	s	t_{obs}	$t_{\text{krit}} (0,025, 6)$	$t_{\text{obs}} > t_{\text{krit}}$
1-2	2,614	0,061	2,447	nei
1-3	2,859	1,072	2,447	nei
2-3	2,966	1,087	2,447	nei

Poly(NIPAM-co-AAc) hydrogeler

Svellingsforhold til dei forskjellige poly(NIPAM-co-AAc) hydrogelane ved forskjellige pH-ar, gjennomsnitt og standardavvik ved kvar pH og DAT-kons. er gitt i tabell 45. F-test og T-test for forskjellen mellom ulike pH-ar er gitt i tabell 48 og 49. F-test og T-test for forskjellen mellom ulike DAT konsentrasjonar er gitt i tabell 46 og 47.

Tabell 45: Rådata til dei statistiske analysane for ekspansjonsforsøk med Poly-(NIPAM-co-AAc). Masseprosenten til dei forskjellige prøvane ved ulik pH. Gjennomsnittleg masseprosent vatn for prøvane og det empiriske standardavviket s . Gjennomsnittleg masseprosent vatn for dei ulike pH-ane og det empiriske standardavviket s .

	pH = 4	pH = 6	pH =8	pH =10	Gjennomsnitt	s
1	17,83	23,53	28,40	20,27	22,51	4,571
2	12,02	28,54	22,56	21,07	21,05	6,830
3	15,46	16,77	24,77	27,84	21,21	6,037
4	14,70	25,83	31,22	28,42	25,04	7,240
Gjennomsnitt pH	15,00	23,67	26,74	24,40		
s pH	2,393	5,036	3,839	4,322		

Tabell 46: To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige forsøka. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.

F-test DAT	f_{obs}	$f_{\text{krit}} (0,025, 3, 3)$	$f_{\text{obs}} > f_{\text{krit}}$
1-2	2,232	15,44	nei
1-3	1,744	15,44	nei
1-4	2,509	15,44	nei
2-3	1,280	15,44	nei
2-4	0,890	15,44	nei
3-4	1,438	15,44	nei

Tabell 47: To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.

T-test DAT	s	t_{obs}	$t_{\text{krit}} (0,025, 6)$	$t_{\text{obs}} > t_{\text{krit}}$
1-2	5,811	0,251	2,447	nei
1-3	5,354	0,243	2,447	nei
1-4	6,054	0,418	2,447	nei
2-3	4,829	0,034	2,447	nei
2-4	7,038	0,568	2,447	nei
3-4	6,666	0,575	2,447	nei

Tabell 48: To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom dei forskjellige pH-ane. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til begge forsøka er som samanliknast er 3.

F-test pH	f_{obs}	$f_{\text{krit}} (0,025, 3, 3)$	$f_{\text{obs}} > f_{\text{krit}}$
4-6	0,226	15,44	nei
4-8	0,388	15,44	nei
4-10	0,306	15,44	nei
6-8	1,721	15,44	nei
6-10	1,357	15,44	nei
8-10	1,268	15,44	nei

Tabell 49: To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om gjennomsnittet til dei forskjellige pH-ane er ulike. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 6 frihetsgrader.

T-test pH	s	t_{obs}	$t_{\text{krit}} (0,025, 6)$	$t_{\text{obs}} > t_{\text{krit}}$
4-6	3,942	2,198	2,447	nei
4-8	3,199	3,669	2,447	ja
4-10	3,493	2,690	2,447	ja
6-8	4,478	0,686	2,447	nei
6-10	4,693	0,156	2,447	nei
8-10	4,088	0,572	2,447	nei

Samanlikning av poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc)

Samanliknar svellingsforholdet til poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellige pH-ar. F-test og T-test for samanlikning av hydrogelane ved lik pH er gitt i tabell 50 og 51.

Tabell 50: To sidig F-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om standardavviket er ulikt mellom poly(NIPAM) og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellige pH-ar. f_{obs} og f_{krit} med $\alpha = 0,025$, og frihetsgradene til forsøka som samanliknast er 3 og 2.

F-test	f_{obs}	$f_{\text{krit}} (0,025, 3, 2)$	$f_{\text{obs}} > f_{\text{krit}}$
pH = 4	3,22	39,17	nei
pH = 6	0,38	16,04	nei
pH = 8	0,51	16,04	nei
pH = 10	36,85	39,17	nei

Tabell 51: To sidig t-test med 95% konfidensintervall for å sjekke om det er forskjell mellom masseprosent vatn i poly-NIPAM og poly(NIPAM-co-AAc) ved forskjellige pH-ar. Empirisk standardavvik s , t_{obs} , t_{krit} for $\alpha = 0,025$ og 5 frihetsgrader.

T-test	s	t_{obs}	$t_{\text{krit}} (0,025, 7)$	$t_{\text{obs}} > t_{\text{krit}}$
pH = 4	1,403	2,867	2,365	ja
pH = 6	2,065	5,155	2,365	ja
pH = 8	1,844	8,132	2,365	ja
pH = 10	1,697	2,786	2,365	ja