

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETANLARIN PERFORMANSLARINA ZİNCİR
UZATICI MİKTARI ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece Gizem ÇAKMAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETANLARIN PERFORMANSLARINA ZİNCİR
UZATICI MİKTARI ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ece Gizem ÇAKMAK
(506111007)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Seniha GÜNER

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ece Gizem ÇAKMAK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETANLARIN PERFORMANSLARINA ZİNCİR UZATICI MİKTARI ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. F. Seniha GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Melek TÜTER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı yürüten, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmeme katkıda bulunan ve her türlü konuda yanımda olup beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. F. Seniha GÜNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Ar. Gör. Dilek DALGAKIRAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım, boyunca her daim yanımda olan arkadaşlarım Zülfiye YILMAZ, Selin HİLKAT ve Şeyda YILDIRIM başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getiren her zaman gösterdikleri sevgi, destek, sabır ve emek için aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2013

Ece Gizem Çakmak
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ.....	5
2.1 Şekil hafıza özelliği.....	5
2.1.1 Şekil hafıza özelliği gösteren polimerlerin yapısal özellikleri.....	9
2.1.2 Şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonu	10
2.2 Şekil hafızalı poliüretanlar	13
2.3 Şekil hafıza özellikli polimerlerin kullanım alanları.....	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	17
3.2 Polimer Sentezi	19
3.2.1 Reaksiyon karışımının hazırlanması	19
3.2.2 Poliüretan sentezi	19
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	20
3.3.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	20
3.3.2 X-ışını kırınımı (XRD).....	21
3.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	21
3.3.4 Dinamik mekanik analiz (DMA)	22
3.3.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğunun (ν_c) hesaplanması	22
3.3.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü	24
3.3.7 Polimerlerin şişme davranışlarının incelenmesi	25
3.3.8 Jel içeriklerinin belirlenmesi	26
3.3.9 Polimerlerin yoğunlukları	26
3.3.10 Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi.....	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1 Poliüretan sentezi	29
4.2 Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi	32
4.2.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	32
4.2.2 X-ışını kırınımı verileri	35
4.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	36
4.2.4 Dinamik mekanik analiz (DMA)	37
4.2.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (ν_c)	41
4.2.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi	44

4.2.7 Poliüretanların şişme davranışları	45
4.2.8 Poliüretanların jel içeriği	45
4.2.9 Poliüretanların şekil hafıza özellikleri.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	71

KISALTMALAR

PEG	: Polietilen glikol
HY	: Hint yağı
HDI	: Hegzametilen diizosiyanat
BD	: 1,4-bütandiol
PU	: Poliüretan
FT-IR	: Fourier transform infrared
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DMA	: Dinamik mekanik analiz
XRD	: X-Işını kırınımı
R_f	: Şekil kararlılığı
R_r	: Şekil hatırlama
M_c	: İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı
v_c	: Çapraz bağ yoğunluğu
T_{geçiş}	: Geçiş sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: PEG'in özellikleri.....	17
Çizelge 3.2: HY'nin özellikleri.....	18
Çizelge 3.3: HDI'nın özellikleri	18
Çizelge 3.4: BD'nin bazı özellikleri	19
Çizelge 4.1: Sentezlenen poliüretan filmlerin kodları.....	32
Çizelge 4.2: Sentezlenen poliüretan filmlerin kristaliniteleri	36
Çizelge 4.3: Poliüretan filmlerin DSC termogramlarından elde edilen T_g ve T_m değerleri.....	36
Çizelge 4.4: DMA verilerinden hesaplanan T_g ve h değerleri	40
Çizelge 4.5: Poliüretan filmlerin v_c ve M_c değerleri.....	42
Çizelge 4.6: Poliüretan filmlerin temas açısı ve yüzey serbest enerjisi değerleri.....	44
Çizelge 4.7: Poliüretan filmlerin şişme oranları	45
Çizelge 4.8: Poliüretan filmleri jel içerikleri.....	46
Çizelge 4.9: Poliüretan filmlerinin sert bölge içerikleri ve şekil hafıza özelliği parametreleri.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Şekil hafıza (a) ve şekil değiştirme (b) özelliğine sahip polimerlerin aktif hareketi	5
Şekil 2.2: Şekil hafıza etkisinin (a) alaşımlarda ve (b) polimerlerde gösterimi.....	7
Şekil 2.3: Şekil hafıza özelliğinin iki temel aşaması	8
Şekil 2.4: Termoplastik şekil hafıza özellikli polimerin şekil hatırlama döngüsü.....	8
Şekil 2.5: Tek ve çift yönlü şekil hafıza özelliği.....	9
Şekil 2.6: Şekil hafıza testi sırasında polimer yapısındaki değişim	10
Şekil 2.7: Termomekanik döngü test sonuçlarının şematik olarak gösterimi	11
Şekil 2.8: Poliüretan sentezi	13
Şekil 2.9: PU yapısındaki sert bölgeler arasındaki etkileşimler, (a) hidrojen bağları ve (b) dipol-dipol etkileşimler	14
Şekil 3.1: (a) PEG, (b) HY'nin kimyasal yapıları	17
Şekil 3.2: HDI'nın kimyasal yapısı	18
Şekil 3.3: BD'nin kimyasal yapısı	18
Şekil 3.4: Poliüretan sentezi için deney düzeneği	20
Şekil 3.5: Nara & Komiya yöntemi ile kristalinite hesabı	21
Şekil 3.6: Şekil hafıza testinde ölçülen açılar	27
Şekil 4.1: (a) PEG ile, (b) HY ile PU sentez reaksiyonu	30
Şekil 4.2: Poliüretan yapısında sert ve yumuşak bölgelerin şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.3: Reaksiyon başlangıç karışımının (a) ve PU filmlerin FT-IR spektrumları	33
Şekil 4.4: PU filmlerin FT-IR spektrumları (1800-1500 cm^{-1}).....	34
Şekil 4.5: PU filmlerin FT-IR spektrumları (3600-3100 cm^{-1}).....	34
Şekil 4.6: Poliüretan filmlerin XRD grafikleri.....	35
Şekil 4.7: Poliüretan filmlerin depolama modülleri (E').....	38
Şekil 4.8: Poliüretan filmlerin kayıp modülleri (E'').....	39
Şekil 4.9: Poliüretan filmlerin $\tan \delta$ pikleri.....	39
Şekil 4.10: Poliüretan filmlerin Q-çözünürlük parametreleri grafiği.....	42
Şekil 4.11: Poliüretan filmlerin yoğunluk değerleri grafiği	43
Şekil 4.12: Şekil kararlılığı ve sert bölge içeriği	49
Şekil 4.13: Şekil hatırlama oranı ve sert bölge içeriği	49

ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETANLARIN PERFORMANSLARINA ZİNCİR UZATICI MİKTARI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Şekil hafıza özellikli poliüretanların, biyouyumlulukları ve yüksek mekanik özellikleri sebebiyle biyomedikal alanlarda kullanılmaları araştırma konusudur. Bu özelliklerinin yanı sıra; yapılarına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının -30 ile $+70$ °C gibi geniş bir aralıkta olabilmesi şekil hafıza özelliği açısından poliüretanlara avantaj sağlamaktadır. Şekil hafıza özellikli poliüretanların stent, damar protezi ve kalp kapakçığı gibi biyomedikal kullanım potansiyelleri mevcuttur.

Bu çalışmada, polietilen glikol (PEG), hint yağı (HY) ve hegzametilen diizosiyanat (HDI) kullanılarak katalizör ve çözücü kullanılmadan poliüretan filmler sentezlenmiştir. Zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BD) kullanılmıştır. Polimerler, üç farklı zincir uzatıcı oranında ve iki farklı PEG kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmada poliöl olarak PEG 1500 ve PEG 3000 kullanılarak, BD/(PEG + CO) oranı 40/60, 60/40 ve 70/30 olacak şekilde 1 mm kalınlığında polimer filmler hazırlanmıştır.

Şekil hafıza özelliği; yumuşak bölgenin zincir uzunluğuna, yumuşak ve sert bölge oranına, kullanılan zincir uzatıcı cinsi ve miktarına göre değişiklik gösterir. Bu çalışmada şekil hafıza özellikli poliüretanlar için zincir uzatıcı miktarının şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Poliüretan sentez reaksiyonunun izlenmesi ve karakterizasyonu Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile yapılmıştır. Polimerlerin ısı karakterizasyonu, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak azot atmosferinde incelenmiş ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) belirlenmiştir. Polimerlerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hem Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hem de DMA verilerinden hesaplanmıştır. Sentezlenen poliüretan filmlerin kristalografik yapısı hem X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları ile hem de (DSC) verilerinden elde edilen entalpi değerlerinden hesaplama ile aydınlatılmıştır. PU filmlerin şişme oranları ilgili ASTM standartına göre, jel içerikleri Soxhlet ekstraktörü ile, hidrofilik özellikleri ise temas açısı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Poliüretanların şekil hafıza özelliği bükülme testi ile incelenmiştir. Bunun için şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları hesaplanmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen verilere göre, vücut sıcaklığına yakın geçiş sıcaklığına ve düşük temas açısına sahip olma poliüretan malzeme sentezlenebilmiştir.

Sentezlenen bu poliüretan malzemeler arasında en iyi şekil hafıza özelliği gösteren numunenin PU-3000-50-60 kodlu numune olduğu belirlenmiştir. Bu polimer biyomalzeme olarak kullanım için gerekli olan vücut sıcaklığına yakın geçiş sıcaklığı değerine ve düşük temas açısı değerine sahip olma gibi özellikleri de birarada

bünyesinde barındırdığından, biyomedikal alanlarda kullanım için de oldukça uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonunda yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriği değerlerinin şekil hafıza özellikleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

AN INVESTIGATION THE EFFECT OF AMOUNT OF CHAIN EXTENDER ON THE PERFORMANCE OF SHAPE MEMORY POLYURETHANES

SUMMARY

Using shape memory polyurethanes in biomedical applications, is one of the important research subject, due to their high mechanical properties and biocompatibilities. In addition to these features, having glass transition temperatures of a wide range from -30 to +70°C is another advantage for shape memory polyurethanes.

Some of the applications of shape memory polyurethanes are; deployable and morphing structures, smart textiles and fabrics, SMP foams, automobile actuators, self-deployable electronic devices, and biomedical uses such as stents, vascular prostheses, drug delivery devices.

The first one who mentioned about shape-memory effects in polymers is, L. B. Vernon in 1941. He found out a dental material made of methacrylic acid ester resin having memory effect which turn into its original shape upon heating. Despite to this foundation, the term of 'polymer with shape memory effect', was discovered by a French company in 1984 for poly(norbornene).

Foundation of shape memory polurethanes depends on 1988, Mitsubishi Chemical Industry, the first thermoplastic SMP originally invented by Dr. S. Hayashi at Nagoya. It has been carried out extensive research on shape memory polyurethanes, resulting in the most systematic knowledge on shape memory polymers.

Shape memory polyurethanes, consists of two building blocks; hard segments, and soft segments. Hard segments form crosslinking points between soft segments. And the soft segments show a thermal transition at transition temperature and work like a reversible molecular switch point. The hard segments originated by diisocynates, chain extenders and cross linkers. Soft segments are formed by long chain polyether and polyester glycols. There is one key difference between them, which is their polarity that cause an immiscible structure together with dipole-dipole interactions, hydrogen bonding of hard segments, and crystallization of soft segments.

Shape memory polyurethanes have several advantages like; very diverse external stimuli and triggers options, highly flexible programming conditions, very broad range of structural designs, well-suitable for responses to human senses/tissues and biodegradability, very lightweight and can occupy a large volume.

The best shape memory polymeric material for biomedical usages should be biodegradable and biocompatible with a high shape recovery and shape fixity rates at around the temperature of the human body temperature.

Researches have proved that, shape memory property depends on the chain length of the soft region, the soft and hard segments ratio, type and amount of chain

extender used in synthesis. In this study, the effect of amount of chain extender on shape fixity (R_f) and shape recovery (R_r) properties for polyurethanes were investigated. Also, the programming conditions of shape memory tests were investigated by using two different cooling rates at programming step.

Shape memory polyurethane films were synthesized via one-shot bulk polymerization method by using polyethylene glycol (PEG), castor oil (HY) and hexamethylene diisocyanate (HDI). 1,4-butanediol (BD) were also used as chain extender. Polymer films containing 40/60, 60/40 and 70/30 of BD/(PEG+HY) contents, were prepared by using PEG 1500 and PEG 3000. Samples were designated by using the abbreviation PU-a-b-c, where a indicates the molecular weight of PEG, b indicates the ratio of CO to PEG, and c indicates the ratio of BD/(PEG+CO).

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was used for monitoring the synthesis of polyurethane reaction and characterization polyurethane films. Thermal characterization of polymers were examined by differential scanning calorimetry (DSC).

Determination of viscoelastic properties of polymers done by dynamic mechanical analysis (DMA). Two methods were used for determination of crosslink density (ν_c) and average molecular weight between two crosslinks (M_c); equilibrium swelling method according to the Flory-Rehner equation and rubber elasticity method using DMA data.

Crystallinities of the synthesized polyurethane films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and DSC studies. Swelling ratios were calculated according to ASTM standards. Gel contents were determined by Soxhlet reactor. Hydrophilic properties of polyurethane films were determined by the contact angle measurements. Shape memory performances (shape fixity (R_f) and shape recovery (R_r)) of polyurethane films were determined by bending test.

It is suggested, from the FT-IR spectra of the synthesized PU films that, especially the PU-3000-50-60 and PU-3000-50-70 coded samples, give same peaks in hydrogen-bonded regions. This results are the evidence of high shape memory performance of these materials, particularly positive effect on the stability of material shape.

XRD results showed that the PU films prepared with high molecular weight of PEG, were relatively higher crystallinity, since PEG is a semi-crystalline material, and the molecular weight of PEG increases with increasing crystallinity associated. On the other hand, when hard segment content of PU films increased, crystallinity decreased. Crystallinity calculated from the DSC curves show the same trend.

In general, polyurethanes which are synthesized with PEG 1500 showed lower T_m values which are below body temperature. This is a disadvantage which restricts using these polymers in biomedical applications.

DSC results showed that when the molecular weight of PEG used in the synthesis of PU films increased, glass transition temperatures (T_g) of these film also increased. This results are due to long PEG chain structure. T_g values obtained from DMA data followed the same trend. On the other hand, for the PU films synthesized from PEG 3000, T_g increased with increasing the ratio of BD/(PEG+HY) due to the short BD chains. For PU films prepared with PEG 1500, a correlation did not obtained between T_g and polymer structure. T_g of all polymers are below the body temperature which is suitable for use as biomaterials.

Other important effects on the performance of the shape memory are, crosslink density (ν_c) and crosslinking between the two average molecular weight (M_c). Both chemical and physical crosslinks were determined by two different methods for the evaluation of this effect. The first method is swelling method according to the Flory-Rehner equation, which depends on the chemical structure of the polymer, based on the idea of polymers showing different swelling behaviors with different solvents. Via this method chemical crosslinking is determined. And results showed that; for the same molecular weight of PEG, when BD/(PEG+HY) ratio of films were increased, M_c increased and consequently ν_c decreased. This result is explained by decreasing the ratio of short-chain molecules in polymer structure. For the results of gel content of PU films, when the BD/(PEG+HY) ratio were increased the gel content increased, and the gel content has been decreased with using of high molecular weight PEG. These results are consistent with crosslinking density values calculated by the Flory-Rehner equation.

From the results of contact angle and surface energy of PU films, it is clear that, when BD/(PEG+HY) were increased, the contact angle values decreased. And using PEG with high molecular weight, caused to obtain lower values of contact angle. This is explained with PEG hydrophilic character. Surface free energy values are inversely proportional to the contact angle values accordance with the data on the literature.

For the structure of polyurethane films, density were increased with decreasing BD/(PEG+HY) ratio. On the other hand, for the same BD/(PEG+HY) ratio, using PEG with higher molecular weight in synthesis of polymers, decreased the density of polyurethane films. These results were consistent with density values of all monomers.

When all results were evaluated with shape memory results, PU films that shows the highest R_f and R_r , have a high degree of hydrogen-bonded structure and high crystallinity rates, respectively. The effect of cooling rate at programming step to the performance of shape memory of PU films, determined with using two different cooling temperature at shape memory tests. At a high cooling rate ($\Delta T = 60^\circ \text{C}$), the samples were found to have higher shape memory performance.

According to data obtained at the end of the study, the most suitable material for shape memory applications is PU-3000-50-60 coded sample, which has T_g that are much higher than the human body temperature. This polymer can be used as a biomaterial, due to its high transition temperature. Another important property of this sample is, having lowest contact angle value than 65° which is an important barrier for the adsorption of proteins on polymer surface.

1. GİRİŞ

Polimerlerin çeşitli dış uyarılara tepki vererek, şekilleri, renkleri veya refraktif indeksleri gibi farklı özelliklerinin değişmesi bilimsel ve teknolojik açıdan önemlidir. Şekil hafıza özellikli malzemeler, sahip oldukları orijinal şekillerini, hafızalarında koruyarak, geçici şekillerinden, sıcaklık, pH, ışık ve manyetik alan gibi çevresel uyarıların etkisiyle orijinal şekillerine dönebilirler [1]. Bu malzemeler bilimsel önemlerinin yanı sıra, özellikle tıp, mühendislik, savunma gibi pek çok alanda yeni ürünlerin üretilmesini sağlarlar.

Bu zamana kadar raporlanan şekil hafıza özellikli polimerlerin büyük bir çoğunluğu sıcaklık etkisi ile aktive olan malzemelerdir. Bu polimerlerin şekil hafıza özelliği göstermeleri yapılarında bulunan sabit noktaların ve moleküler değişim noktalarının ısı uyarımına karşı duyarlı olmasından ileri gelir. Sert bölge olarak adlandırılan sabit noktalar, kalıcı şeklin belirlenmesinde görev alırken, yumuşak bölge olarak adlandırılan moleküler değişim noktaları ise geçici şeklin sabitlenmesini sağlarlar [2]. Şekil hafıza performansı polimerin camsı geçiş sıcaklığına ya da erime sıcaklığına bağlı olarak seçilen geçiş sıcaklığının, 15-25°C üzerine ısıtılıp, soğutulması ile belirlenir [3].

Şekil hafıza özellikli polimer terimi, 1984 yılında Fransız CDF-Chimie firması tarafından geliştirilen poli(norbornen) için kullanılmıştır. Aynı sene Nippon Zeon isimli Japon firması tarafından Norsorex ismi ile ticarileştirilen bu polimer, yüksek molekül ağırlığına ve dar bir geçiş sıcaklığı aralığına (35-40°C) sahip olması sebepleriyle kendine çok geniş uygulama alanı bulamamıştır. Takip eden yıllarda, Kuraray ve Asahi isimli iki Japon firması tarafından geliştirilen poli(trans-izopren) ve poli(stiren-bütadien) polimerleri de şekil hafıza özelliği göstermiş, ancak yüksek geçiş sıcaklığı değerlerine sahip olmaları ve şekillendirilme zorlukları gibi sebeplerle pratikte uygulamaya konulamamışlardır [4, 5].

1988 yılında şekil hafıza özellikli poliüretanların, Mitsubishi Heavy Industry (MHI) tarafından keşfinden bu yana araştırma alanları hızla gelişmiştir. Bugün şekil hafıza özellikli polimerler arasında sistematik bilgi birikiminin en çok olduğu şekil hafıza özellikli poliüretanlar, geniş yelpazeye yayılan hammadde ve katkı maddeleri seçenekleri ile de bilimsel çalışmalar için gelecek vaat etmektedir (6). Geniş sıcaklık aralığında değişen geçiş sıcaklığına sahip olmaları ve kolay şekillendirilebilmeleri diğer şekil hafızalı polimerlere göre poliüretanlara avantaj sağlamaktadır [4]. Poliüretanların çözücülere karşı yüksek dayanımları, güneş ışığına karşı uzun süreli dayanıklılıkları ve biyouyumluluk potansiyelleri şekil hafızalı polimerler arasında poliüretanları öne çıkarmaktadır [6].

Ekonomik ve çevresel sebeplerden dolayı, polimer üretiminde yenilenebilir hammaddelerin kullanımı ilgi çekmektedir. Örneğin, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir olmalarından dolayı bitkisel yağ kaynaklı bir polioller olan hint yağı polimer sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Öte yandan fonksiyonalitesi 2'den büyük olduğu için polimer yapısında çapraz bağların oluşmasını sağlar [7].

Polieterler düşük geçiş sıcaklıkları ve iyi çekme dayanımları sebebiyle geniş kullanıma sahip poliollerden olup, bu sınıfın önemli bir üyesi olan polietilen glikol (PEG), poliüretanların üretiminde yumuşak bölge olarak geniş kullanıma sahiptir. PEG'in hidrofilik olması ve toksik olmayan bozunma ürünleri vermesi, biyolojik uygulamalarda kullanımına olanak sağlar. Poliüretan (PU) yapısında yer alan PEG segmentleri, düşük sıcaklıkta esnek halde bulunurken, zincir uzunluğu arttıkça erime sıcaklıkları ve % kristaliniteleri de artar [8].

Bu çalışmada, poliüretan sentezinde polioller kaynağı olarak PEG, izosiyanat kaynağı olarak hegzametilen diizosiyanat (HDI) ve zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BD) kullanılarak katalizör ve çözücü kullanılmadan üç farklı zincir uzatıcı oranında ve iki farklı PEG (PEG 1500 ve PEG 3000) kullanılarak biyomedikal saflıkta PU filmler sentezlenmiştir. Hint yağı (HY), hem polioller hem de çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Çalışmada BD/(PEG+HY) oranı 40/60, 60/40 ve 70/30 olacak şekilde 1 mm kalınlığında polimer filmler hazırlanmıştır.

Poliüretan sentez reaksiyonunun izlenmesi ve polimer karakterizasyonu Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile yapılmıştır. Polimerlerin ısı karakterizasyonu, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak azot

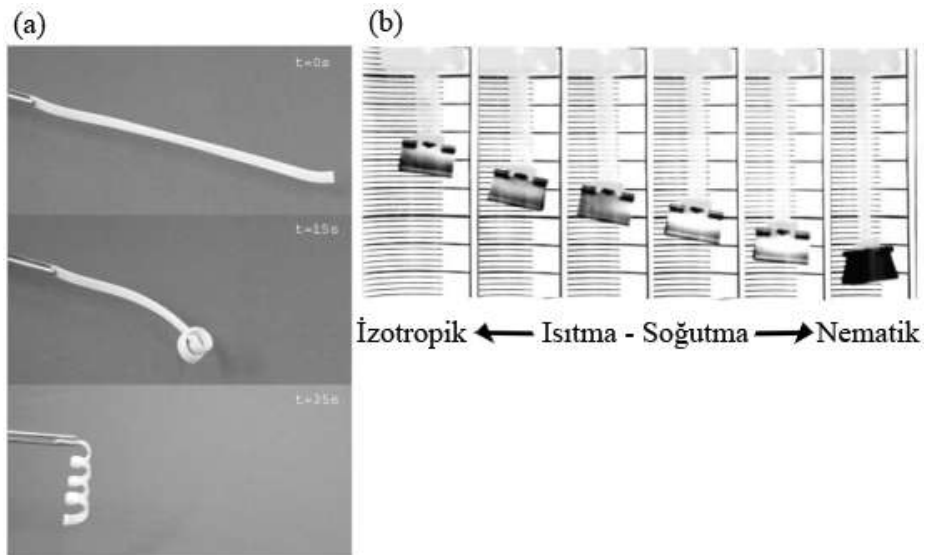
atmosferinde incelenmiş ve erime sıcaklığı (T_m) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlenmiştir. Polimerlerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hem Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hem de DMA verilerinden hesaplanmıştır. Poliüretan filmlerin kristaliniteleri, hem X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları ile hem de diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) verilerinden hesaplanmıştır. Filmlerin suda şişme oranları ve Soxhlet ekstraktörü ile jel içerikleri de belirlenmiştir.

Çalışmada şekil hafıza özellikleri (şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları) bükülme testi ile belirlenmiştir. Polimerlerin şekil hafıza özelliği; yumuşak bölgenin molekül ağırlığına, yumuşak ve sert bölge oranına, kullanılan zincir uzatıcı cinsi ve miktarına göre değişiklik gösterir [2]. Literatürde hem zincir uzatıcı miktarının hem de zincir uzatıcı çeşitlerinin poliüretan yapısına etkisinin araştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır [9-12]. Daha önce laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda [13], yumuşak bölgenin molekül ağırlığının ve yumuşak bölge/sert bölge oranının şekil hafıza özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ise; şekil hafıza özellikli poliüretanlar için zincir uzatıcı miktarının şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. TEORİ

2.1 Şekil hafıza özelliği

Polimerlerin aktif hareketi, şekil hafıza kapasitesi ve şekil değiştirme kapasitesi olmak üzere iki tip olabilir. Polimerin bu iki özelliği gösterebilmesi için, yapısında dış uyaranlara karşı duyarlı bölgeler olmalıdır. Şekil hafıza özellikli polimerlerin büyük çoğunluğu çift yönlü şekil değiştirme özelliğine sahiptir. Bunlar, orjinal şekillerinden geçici şekillerine deforme edilirler. Sonrasında dışarıdan bir uyarı gelene kadar geçici şekillerini korurlar. Bu zamana kadar yapılan araştırmalarda ısı ve ışık ile aktive edilen polimerlerin varlığı bildirilmiştir. Aktivasyon IR ışığı, elektrik akımı ve manyetik alan gibi çeşitli indirek uyaranlar ile de yapılabilir. Şekil hafıza özelliğinin aksine, şekil değiştirme özelliğinde uyarım başladıktan sonra, malzeme aşama aşama büzülebilir veya bükülebilir. Uyarıcı kaldırıldığında ise, orjinal şekline geri döner. Şekil hafıza özellikli ve şekil değiştirme özellikli polimerlerin ısı uygulaması altında aktif hareketleri Şekil 2.1'de görülmektedir [2, 14, 15].

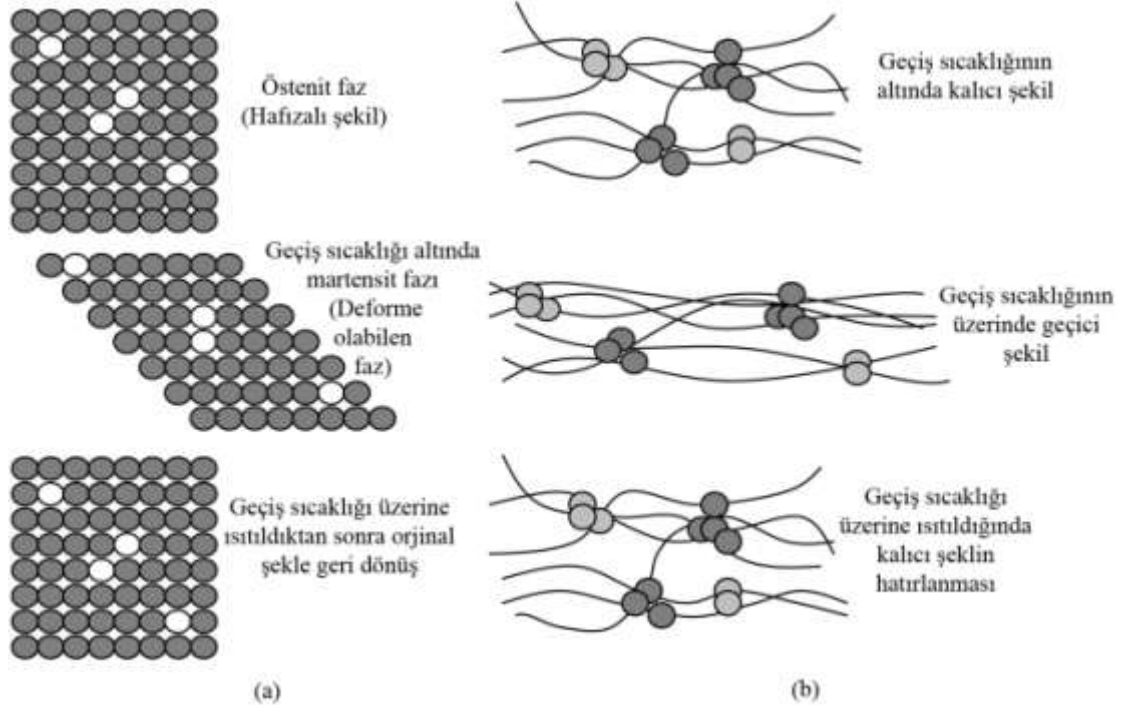


Şekil 2.1: Şekil hafıza (a) ve şekil değiştirme (b) özelliğine sahip polimerlerin aktif hareketi.

Şekil hafıza özelliğine sahip malzemeler, alaşım, polimer ve seramik malzemeler olabilir. Şekil hafıza özelliği ilk olarak, L.B. Vernon'un 1941 yılında metakrilat monomeri ile hazırladığı polimer için aldığı patent ile ortaya çıkmıştır [16]. Ardından alaşımların da şekil hafıza özelliği gösterdikleri 1951 yılında Chang ve Reed tarafından geliştirilen altın-kadmiyum alaşımı ile belirlenmiştir [17]. Takip eden yıllarda nikel-alüminyum, bakır-çinko-alüminyum-nikel ve bakır-alüminyum-nikel içerikli alaşımların da şekil hafıza özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. Daha erken tarihte keşfedilmesine rağmen şekil hafıza özellikli polimerlerin önemi 1960'lı yıllarda elektrik kabloların ve çeşitli boruların kaplanmasında kullanılan, ısı ile büzüşebilen kovalent çapraz bağlı polietilen film ve tüplerin ortaya çıkmasına kadar anlaşılammıştır [18].

Şekil hafıza özellikli alaşımlar soğutulduklarında, östenit halden martensit hale geçiş yaparlar. Martensit fazı düşük sıcaklıklarda, oldukça yumuşak ve kolay deforme edilebilir haldeyken, östenit fazı daha yüksek geçiş sıcaklığına sahip sert bir fazdır. Bu iki fazı içeren şekil hafıza özellikli alaşımın yapısı, östenit faza göre belirlenen geçiş sıcaklığının altına soğutulduğunda, tamamen martensit faza dönüşür. Bu aşamada kolayca deforme edilen malzeme tekrar ısıtıldığında, kalıcı şekline geri döner [14].

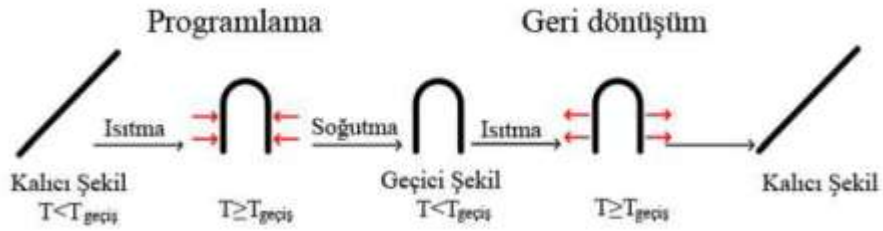
Şekil hafıza özellikli alaşımların temeli bu dönüşüme dayanmakta iken şekil hafızalı polimerlerde şekil hafıza özelliği polimerin yapısında bulunan iki segmentten ileri gelmektedir. Bunlar, kalıcı şeklin hatırlanmasını sağlayan sabit noktalar ve geçici şeklin sabitlenmesini sağlayan moleküler değişim bölgeleridir. Düşük maliyetli ve biyouyumlu olmaları, kolay işlenebilirlikleri ve yüksek elastik özellikleri, şekil hafıza özellikli alaşımlara göre şekil hafıza özellikli polimerlerin, öne çıkan özellikleridir [14, 19]. Şekil 2.2'de alaşım ve polimerler için şekil hafıza etkisinin aşamaları gösterilmiştir [20].



Şekil 2.2: Şekil hafıza etkisinin (a) alaşımlarda ve (b) polimerlerde gösterimi.

Genel olarak şekil hafıza özelliği malzemenin tek bir özelliğinden değil, yapısı, morfolojisi, şekil hafıza testi sırasında uygulanan programlama işleminin şartları gibi bir çok özelliğin birleşiminden ileri gelir. Şekil hafıza testinin Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, programlama ve şekil hatırlama olmak üzere iki aşamadan oluştuğu söylenebilir. Buna göre; malzeme ilk önce üretim yöntemine de bağlı olarak belirlenen kalıcı şeklindedir. $T_{\text{geçiş}}$ 'in üzerine ısıtılan malzemeye kuvvet altında deformasyon uygulanarak geçici şekli kazandırılır ve bu şeklin sabitlenmesi için $T_{\text{geçiş}}$ 'in altına soğutulurak bir süre kuvvet sabit tutulur. Programlama olarak adlandırılan bu işlem şekil hafıza özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Programlama işlemi, genel olarak, numunenin önce ısıtılıp, deforme edildikten sonra soğutulması ile olur. Programlama aşamasından sonra geçici şeklindeki malzeme, $T_{\text{geçiş}}$ 'in üzerine ısıtılarak, şekil hatırlama özelliği tetiklenir ve malzeme kalıcı şekline geri döner [2, 3]. Şekil hafıza özellikli polimerlerde, geçiş sıcaklığı malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya erime sıcaklığı (T_m) olarak seçilir [19].

Şekil hafıza özellikli alaşımlara oranla, polimerlerde programlama ve geri dönüşüm aşamaları çok daha kısa sürelerde gerçekleşir ve polimerler daha yüksek oranlarda deformasyon gösterebilir [21].



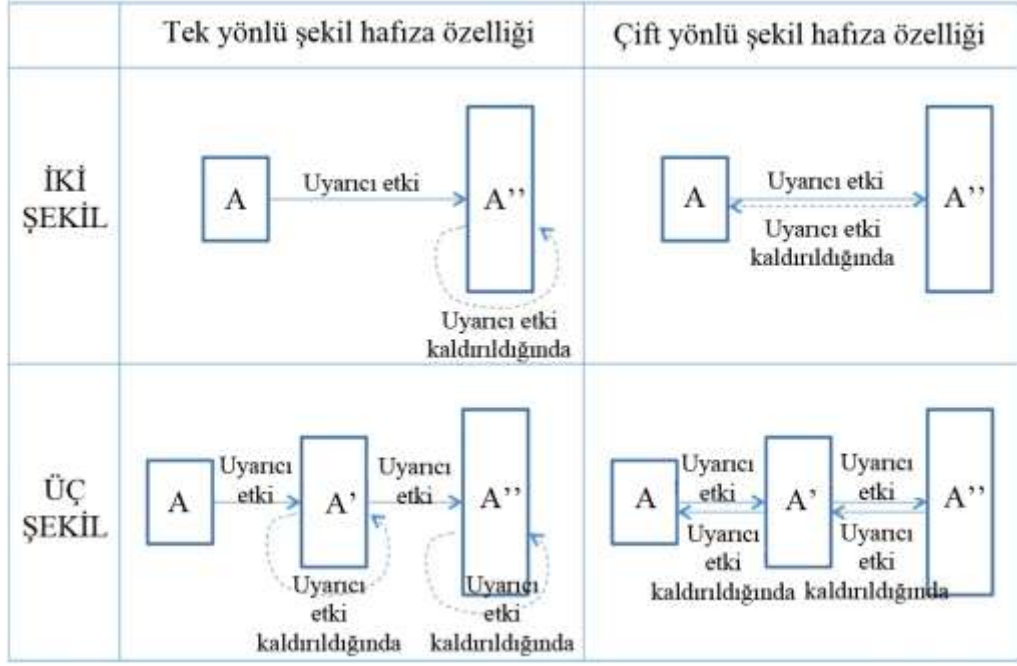
Şekil 2.3: Şekil hafıza özelliğinin iki temel aşaması.



Şekil 2.4: Termoplastik şekil hafıza özellikli polimerin şekil hatırlama döngüsü.

Şekil 2.4’de Lendlein ve Kelch tarafından üretilen şekil hafızalı bir termoplastik polimer örneğine ait, şekil hatırlama döngüsü görülmektedir. Polimerin kalıcı şekli spiral formundan, çubuk şekline deforme edildikten sonra 60°C’deki sıcak hava yardımı ile ısıtılır. Şekil 2.4’te polimerin ısıtma esnasında ilk 10 saniyede gösterdiği değişim (sağdan sola) gösterilmiştir [22].

Şekil hafıza özelliği malzemenin şekil hatırlama performansına göre, tek veya çift yönlü olabilir. Tek yönlü şekil hafıza özelliğinde, malzeme ekstüzyon, enjeksiyon gibi üretim prosesi ile belirlenen orijinal şeklindedir. Programlama aşamasından sonra ısıtıldığında kalıcı şeklini hatırlar, ancak tekrar soğutulduğunda kalıcı şeklini hatırlayamaz. Çift yönlü şekil hafıza özelliğinde ise, soğutulduğunda tekrar kalıcı şekline döner. Genel olarak polimerler çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahipken, alaşımlar tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahiptir. Son dönemde, yapılan araştırmalar sonucu şekil hafızalı polimerlerin üç şekli birden hatırlaması sağlanmıştır. Bu özellikte şekil hafızalı polimerlerin programlanması daha zordur. İki yönlü şekil hafıza özellikli polimerlerin, programlama aşamalarının daha kolay olması, bu polimerleri daha esnek ve çeşitli uygulamalara daha kolay adapte edilebilir hale getirmiştir [2, 23]. Tek ve çift yönlü şekil hafıza özelliği, iki ve üç şekil hatırlama performansına sahip polimerler için Şekil 2.5’te gösterilmiştir [23].



Şekil 2.5: Tek ve çift yönlü şekil hafıza özelliği.

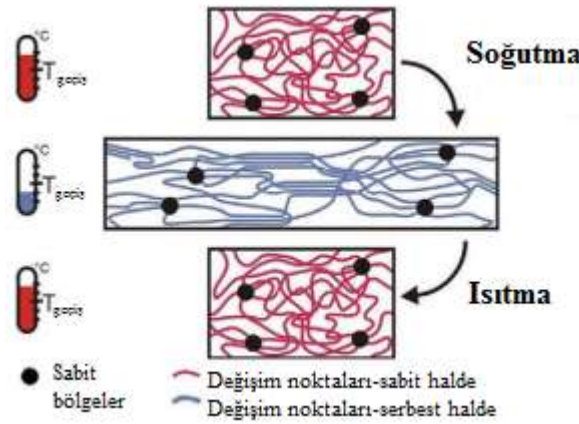
2.1.1 Şekil hafıza özelliği gösteren polimerlerin yapısal özellikleri

Polimerlerin şekil hafıza özelliği gösterebilmeleri genel olarak, iki önemli kurala bağlanmıştır. Bunlardan ilkinde göre polimer yapısı, çapraz bağlanmanın (birincil çapraz bağlanmalar) olduğu sabit noktalardan ve bu noktaları birbirlerine bağlayarak makroskopik şeklini kazandıran polimer segmentlerinden oluşan ağ yapısına sahip olmalıdır. İkinci olarak da, geçici şeklin sabitlenebilmesi için, polimer segmentleri arasında güçlü tersinir etkileşimlerin (ikincil çapraz bağlanmaların) olması gerekir. Bu teorilere göre, geçici şekil uygun programlama koşulları sağlanarak, ikincil çapraz bağlanmaların oluşması ile sabitlenirken, kalıcı şeklin hatırlanması ise, birincil çapraz bağlanmaların ve bunlar arasındaki polimer segmentlerinin entropik özellikleri ile belirlenir [2, 23].

Şekil hafıza özelliği gösteren polimerler, genel olarak sert ve yumuşak kısım olarak adlandırılan iki yapının birleşimi ile oluşur. Polimer bileşiminde bulunan uzun zincirli yapıya sahip polioller yumuşak kısımları oluştururken, zincir uzatıcılar, çapraz bağlayıcılar gibi kısa zincirli moleküller ise sert kısımları oluşturur. Sert kısımlar, yumuşak kısımları kovalent bağlar gibi kimyasal çapraz bağlar ile ve/veya moleküller arası etkileşim ile ortaya çıkan fiziksel çapraz bağlar ile birbirine bağlar. Polimer yapısında fiziksel çapraz bağlanmanın olabilmesi için yapıda en az iki ayrı faza ihtiyaç vardır. Şekil hafızalı polimerler için bu fazlar, yumuşak ve sert

kısımlardır. Yumuşak kısımlar yapıda moleküler değişim bölgelerini oluşturarak, şekil kararlılığı özelliğini ortaya koyarken, sert kısımlar sabit faz olarak davranır ve malzemenin kalıcı şeklini hatırlamasını sağlar.

Sert kısımların geçiş sıcaklığı, yumuşak kısımlara göre daha yüksektir. Şekil hafıza performansı sırasında seçilen geçiş sıcaklığı yumuşak kısımların erime sıcaklığına göre seçilir. Polimer bu sıcaklığın üzerine ısıtıldığında, yumuşak kısımlardaki kristaller erir ve polimer yapısı esnek, serbest bir hal alır. Bu aşamada dışarıdan uygulanan bir kuvvet altında, polimer yapıdaki bu elastik özellik sayesinde kolayca deforme olur ve geçici şeklini alır. Nispeten daha yüksek geçiş sıcaklığına sahip sert kısımlar ise, bu sıcaklıkta erimez, ve yapıyı bir arada tutar. Bu durumda malzemenin şekil kararlılığı performansını etkiler. Polimer, geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulduğunda, yumuşak kısımlardaki kristalin bölgeler eski haline döner ve geçici şeklini alır. Son aşamada, polimer tekrar geçiş sıcaklığı üzerine ısıtılırsa, malzeme kalıcı şekline geri döner [2]. Şekil 2.6'da şekil hafıza testi sırasında sıcaklıkla aktive edilen polimer yapısında meydana gelen değişim şematik olarak gösterilmiştir [15].

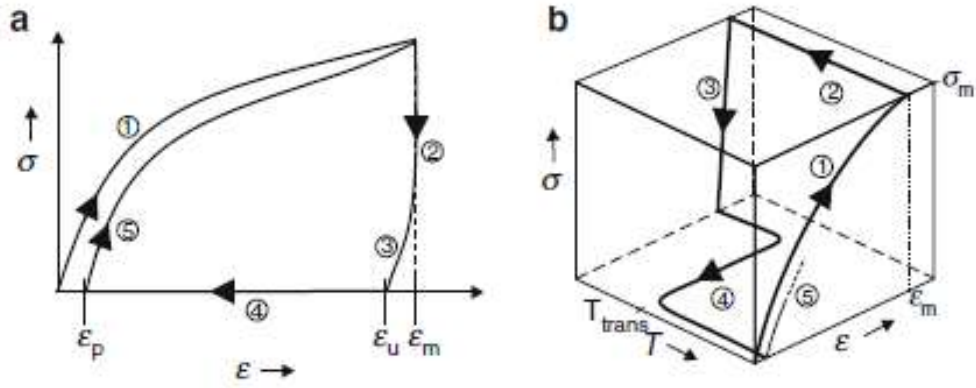


Şekil 2.6: Şekil hafıza testi sırasında polimer yapısındaki değişim.

2.1.2 Şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonu

Isıl olarak aktive edilen polimerler için, şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonu genel olarak üç yöntem ile yapılır. Bunlardan ilki olan; termomekanik döngü testi ısıtma haznesine sahip bir çekme cihazında gerçekleştirilir. Polimere uygulanan termomekanik döngü testleri, programlama prosedürünün değiştirilmesi veya kontrol edilen parametrelerin değiştirilmesi ile çeşitlendirilebilmektedir. Ancak genel bir test prosedürü şu şekilde ilerler: İlk olarak numune geçiş sıcaklığının üzerinde bir

sıcaklığa ısıtılır ve maksimum germe uygulanarak (ϵ_m) uzatılır. Özellikle termoplastik polimerlerle yapılan uygulamalarda, polimerin en yüksek geçiş sıcaklığı olan sert kısımlara ait geçiş sıcaklığının üzerine ısıtma yapılmamasına dikkat edilir. Çünkü, bu sıcaklığın aşılması durumunda polimer eriyebilir. Testin bir sonraki aşamasında, numune uygulanan kuvvet sabit tutularak, geçiş sıcaklığının altına soğutulur ve geçici şekli sabitlenir. Son olarak, geçici şeklindeki numune üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldıktan sonra, ısıtma yapılarak tekrar orijinal şeklin alınması sağlanır. Bu aşamadan sonra ilk döngü tamamlanmıştır. İkinci döngü için numune uygun durumdadır [3, 19].



Şekil 2.7: Termomekanik döngü test sonuçlarının şematik olarak gösterimi

Termomekanik döngü testi sonucunda, malzemenin şekil hafıza performansı genel olarak, gerinim (ϵ_m) ile çekme gerilmesi (σ) arasında oluşturulan grafik yardımı ile belirlenir. Termomekanik döngü testinin iki yönlü bir ölçüm yöntemi olarak adlandırılmasının sebebi de budur. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi ilerleyen termomekanik döngü testi sonuçları programlama aşamasında kontrol edilen parametreye göre farklı şekilde hesaplanır. Buna göre; germinin kontrol edildiği test döngüsü için şekil hatırlama ve şekil kararlılığı oranları Eşitlik (2.1 ile, gerilmenin kontrol edildiği test döngüsü için ise şekil hatırlama ve şekil kararlılığı oranları Eşitlik (2.2 ile hesaplanır.

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \quad R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)} \quad (2.1)$$

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_l(N)} \quad R_r(N) = \frac{\epsilon_l(N) - \epsilon_p(N)}{\epsilon_l(N) - \epsilon_p(N-1)} \quad (2.2)$$

Formüllerde görülen N, termomekanik döngü sayısını göstermektedir. $R_r(N)$ ve $\epsilon_p(N)$ değerleri ise, N. döngüde belirlenen şekil hatırlama ve gerinimi göstermektedir [19, 23].

Şekil hafıza performansının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise, bükme testidir. Bu teste göre, numune geçiş sıcaklığının üzerinde belirli bir açı kazandırılmak üzere bükülür. Sonrasında soğutulan polimere geçici şekli kazandırılmış olunur. Soğutma esnasında malzeme yapısındaki amorf bölgeler, polimeri orijinal şekline döndürmek üzere etkilerler. Polimere uygulanan kuvvet kaldırıldığında geçici şeklin bir miktar bozulması bu bölgeler sebebiyle olur. Şekil hafıza testlerinde şekil kararlılığı oranının ölçülmesi, bu bölgelerin şekil hafıza performansına etkisini ortaya koymaktadır [3, 23]. Testin son aşamasında polimer, geçiş sıcaklığı üzerine ısıtılarak, kalıcı şekline geri dönmesi sağlanır. Çalışmada sentezlenen polimerlerin şekil hafıza testleri bükülme testi ile incelenmiştir. Bu test ile şekil hafıza parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler deneysel kısımda verilmiştir. (Eşitlik 3.11 ve Eşitlik (3.12)

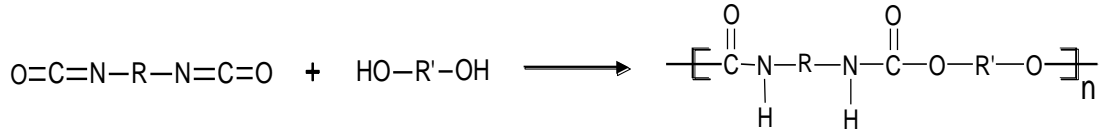
Şekil hafıza özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan üçüncü yöntem ise; sıcaklık-mikroskop testidir. Bu teste göre oda sıcaklığında gerilen örnekler, sabit gerilim (ϵ_1) altında geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılır. Ardından numune soğutularak geçici şekli sabitlenir. Numuneye uygulana kuvvet kaldırıldığında, numunenin yeni gerilimi (ϵ_2) ölçülür. Genel olarak sıcaklık-mikroskop testinde malzemedeki meydana gelen deformasyon, sıcaklıkla yakından ilgilidir. Dolayısıyla şekil hatırlama oranı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanır. Test sonunda malzemenin şekil hafıza performansı, Eşitlik (2.3), (2.3 ve (2.4 kullanılarak belirlenir [3].

$$R_r = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \times 100 \quad (2.3)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_2 - \epsilon(T)}{\epsilon_2} \times 100 \quad (2.4)$$

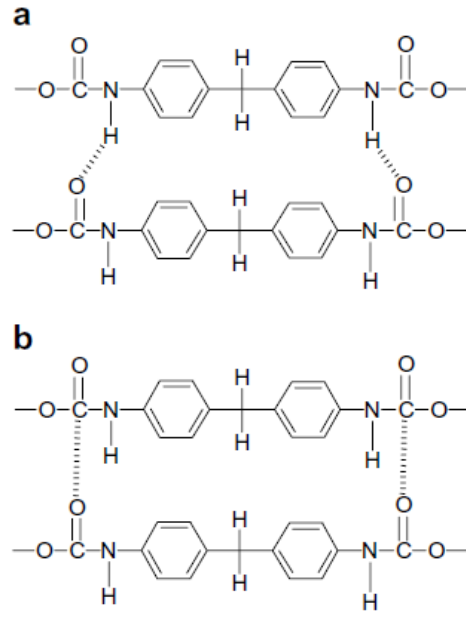
2.2 Şekil hafızalı poliüretanlar

Poliüretanlar ilk kez 1973 yılında Otto Bayer tarafından üretilmiştir. Poliüretan en basit haliyle diizosiyanatlar ($O=C=N-R-N=C=O$) ile diollerin ($HO-R'-OH$) kondenzasyon reaksiyonu sonucu, üretan bağı ($-CO-O-NH-$) ile bağlanması ile oluşur (Şekil 2.8). Poliüretan yapısındaki üretan grupları, fonksiyonel olmadığı için, poliüretanın özellikleri, üretiminde kullanılan diol ve izosiyanatlara bağlı olarak değişir. Poliüretan yapısı üzerine izosiyanatlar ve poliollerin yanı sıra, zincir uzatıcılar, çapraz bağlayıcılar, çeşitli çözücüler ve katalizörler gibi hammadde olarak kullanılan farklı maddelerin de etkisi vardır. Bu nedenle, poliüretan yapısı, kullanılan hammaddelerin ve katkı maddelerinin çeşitlendirilmesi ile çok geniş bir skalada değişir.



Şekil 2.8: Poliüretan sentezi.

Termoplastik şekil hafıza özellikli polimerler arasında, olumlu mekanik özellikleri ve çeşitlendirilebilen yapıları ile öne çıkan şekil hafıza özellikli poliüretanlar, genel olarak yumuşak ve sert kısımlardan oluşan heterojen bir yapıya sahip blok kopolimerlerdir. Sert kısımlar, yumuşak kısımları birbirine bağlayan sabit noktalar olarak görev yaparken, yumuşak kısımlar, geçiş sıcaklığında ısıl değişim göstererek moleküler değişim noktaları olarak görev yaparlar. Sert kısımlar, diizosiyanatların diollerle reaksiyonu sonucu oluşur. Poliüretan yapısındaki zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcı katkılar da sert kısımların oluşmasında etkilidir. Yumuşak kısımlar ise, uzun zincirli yapıya sahip polieter ya da poliester glikollerden oluşur. Sert ve yumuşak kısımlar arasındaki en önemli fark, polariteleridir. Polaritelerdeki bu farklılık ile birlikte, sert kısımlarda bulunan üretan bölgelerindeki karbonil ($C=O$) ve amin ($N-H$) gruplarında oluşan kuvvetli hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimler, birleşerek faz ayırımına sebep olur. Mikro yapıdaki bu faz ayrımı poliüretanın mekanik özelliklerini ve şekil hafıza performansını önemli ölçüde etkiler. Poliüretan yapısındaki sert bölgeler arası bu etkileşimler Şekil 2.9'da gösterilmiştir [24].



Şekil 2.9: PU yapısındaki sert bölgeler arasındaki etkileşimler, (a) hidrojen bağları ve (b) dipol-dipol etkileşimler.

İyi bir şekil hafıza performansı için, sert kısım içeriğinin fiziksel çapraz bağlanma bölgeleri oluşturarak, zincirlerin plastik akışını engelleyecek oranda yüksek olması istenir. Sert kısımlar yumuşak bölgelere göre daha yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. Daha düşük geçiş sıcaklığına sahip yumuşak kısımların geçiş sıcaklığı şekil hafıza testlerinde kullanılan geçiş sıcaklığını belirler. Yumuşak kısımlar, malzemeye esneklik kazandırarak, geçici şeklin korumasını sağlarlar [2].

Şekil hafızalı poliüretanların, şekil hafıza performansları, sentezlerinde kullanılan kimyasalların çeşitlendirilmesi ile oldukça yüksek seviyelere çıkabilir. Şekil hafıza özellikli poliüretanlar, literatürde şekil hafıza özellikli polimerler arasında en çok araştırılan polimer tipi olarak göze çarpmaktadır. Şekil hafızalı poliüretanların, şekil hafıza özelliği gösterdiklerini ilk ortaya koyan Mitsubishi Heavy Industry, poliüretanların bu özelliğini sahip oldukları yumuşak ve sert bölgelere dayandırmışlardır [25]. Bunu takiben, poliüretanların sahip oldukları iki fazlı yapının incelendiği bir çok araştırma yapılmıştır. Chen vça. yumuşak bölge olarak, poli(hegzilen adipat) , sert bölge olarak ise, 4,4'difenil diizosiyanat ve 1,4 bütandiol kullanarak sentezledikleri filmler için, yumuşak bölgeyi oluşturan monomerin ortalama molekül ağırlığının artırılması ile, şekil kararlılığı performansının arttığını, şekil hatırlama performansının ise düştüğünü belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada

sert bölge içeriğinin arttırılmasının her iki şekil hafıza parametresini de olumsuz etkilediğini belirlemişlerdir [26]. Chun vça. ise yaptıkları çalışmada sert bölge içeriklerinden zincir uzatıcı oranını ve miktarını değiştirmişler ve şekil hafıza performansında gelişme sağlamışlardır [11]. Zincir uzatıcı oranın ve tipini değiştirilmesinin yanı sıra, yapıya uzun veya kısa zincirli poliollerin katılması gibi farklı çalışmalar da yapılmıştır. Bu tip çalışmalara bir örnek, Mondal vça.'nın poliüretan yapısına PEG 3400 kattıkları çalışmaları verilebilir [27]. Bu çalışma sonunda poliüretanın mekanik özellikleri iyileştirilmiş, şekil hafıza performansı geliştirilmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalar sonunda varılan ortak sonuç; poliüretanların şekil hafıza özelliklerinin, yumuşak bölgenin molekül ağırlığına, yumuşak ve sert bölge miktarlarına, polimerizasyon yöntemine, programlama aşamasında kullanılan soğutma hızına ve kullanılan zincir uzatıcı tipine bağlı olarak değiştiğidir.

2.3 Şekil hafıza özellikli polimerlerin kullanım alanları

Şekil hafıza özelliğine sahip polimerler vücut içi cerrahide kullanıma olanak vermeleri sebebiyle, akıllı medikal cihazların, doku iskelelerinin, çeşitli implantların üretiminde önemli faydalar sağlamaktadır. Geleneksel olarak üretilen şekil hafıza özellikli poliüretan, polistiren ve epoksi temelli polimerler, özellikle biyomedikal uygulamalar için tasarlanmamıştır. Ancak son dönemde biyomedikal olarak kullanıma uygun şekil hafıza özellikli polimerlerle ilgili araştırmalar yaygınlaşmıştır. Şekil hafıza özellikli polimerlerin biyomedikal alandaki ilk kullanımını Hayashi vça. tarafından üretilen kataterlerdir. Bu kataterler, vücut sıcaklığında yumuşayarak, uygulama esnasında vücutta organ ve doku yaralanmalarına engel olmaktadır [5].

Şekil hafıza özellikli polimerlerin ilaç transferinde kullanımının yanı sıra, midede kendi kendine şişerek kişinin tokluk hissetmesini sağlayan ve obeziteyi engelleyen malzemeler, kendi kendini gerginleşerek yaranın kapatılmasını sağlayan ameliyat iplikleri gibi çeşitli ürünler de geliştirilmiştir [5].

Biyomedikal uygulamalarının yanı sıra akıllı kumaşların ve tekstil ürünlerinin üretiminde de şekil hafıza özellikli polimerler kullanılmaktadır. Bunların ilk örneği Mitsubishi Heavy Industry tarafından geliştirilen Diaplex isimli üründür. Bu polimer ile üretilen montlar, ortamın sıcaklığına göre aktif hareket ederek, ortamda bulunan nemin geçirgenliğinin ayarlarlar [28].

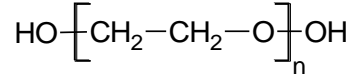
Uzay araçlarında kullanılan, kendi kendine açılabilen güneşlikler, kanatlarda kullanılabilen parçalar gibi çeşitli uzay aracı içi ve dıőı kullanıma uygun prototipler geliştirilmiştir [29].

Isıl uygulamalar ile kendi kendine demonte olan elektronik cihazlar ise bir diğer olağanüstü uygulama alanıdır. Bu zellik sayesinde elektronik cihazların geri dönüőümü daha kolay bir Şekilde yapılabilir [29].

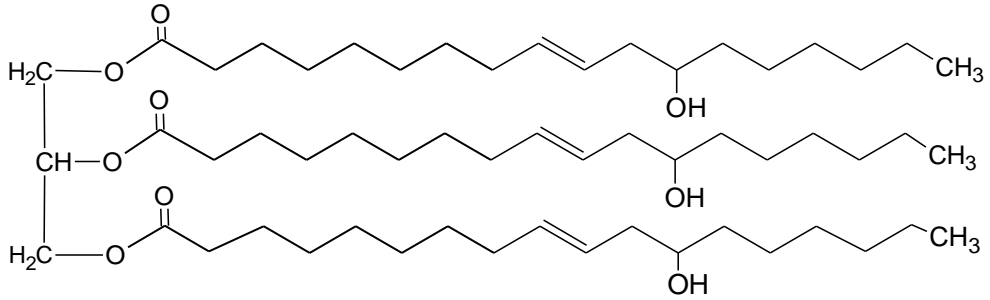
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Poliüretan (PU) sentezinde poliöl olarak Fluka marka 1500 g/mol ve 3000 g/mol ortalama molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikol (PEG) ve Sigma-Aldrich marka hint yağı (HY) kullanılmıştır. PEG ve HY'nin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de, temel özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1: (a) PEG, (b) HY'nin kimyasal yapıları.

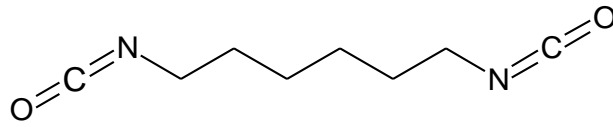
Çizelge 3.1: PEG'in özellikleri.

Özellikler	Değerler	
Molekül ağırlığı, g/mol	3000	1500
Yoğunluk, g/cm ³ (25°C)	1.23	1.21
Erime sıcaklığı, °C	57	46

Çizelge 3.2: HY'nin özellikleri.

Özellikler	Değer
Hidroksil değeri, mg KOH/g numune	161.01
Asitlik değeri, mg KOH/g numune	1.47

Poliüretan sentezinde diizosiyanat olarak Sigma-Aldrich marka hegzametilen diizosiyanat (HDI) kullanılmıştır. Şekil 3.2'de HDI'nin kimyasal yapısı, Çizelge 3.3'te bazı özellikleri verilmiştir.

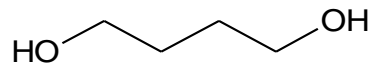


Şekil 3.2: HDI'nin kimyasal yapısı.

Çizelge 3.3: HDI'nin özellikleri.

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	168.19
Yoğunluğu, g/ml (20°C)	1.047
Kaynama noktası, °C	82-85
Alev alma noktası, °C	135
Erime noktası, °C	- 67

Zincir uzatıcı olarak Fluka marka 1,4-bütandiol (BD) kullanılmıştır. Şekil 3.3'te BD'nin kimyasal yapısı, Çizelge 3.4'de bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.3: BD'nin kimyasal yapısı.

Çizelge 3.4: BD'nin bazı özellikleri.

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	90.12
Yoğunluğu, g/ml (25°C)	1.017
Kaynama noktası, °C	230
Alev alma noktası, °C	370
Erime noktası, °C	16

3.2 Polimer Sentezi

Poliüretan sentezi, tek adımlı kütle polimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmiş, çözücü ve katalizör kullanılmamıştır [13].

3.2.1 Reaksiyon karışımının hazırlanması

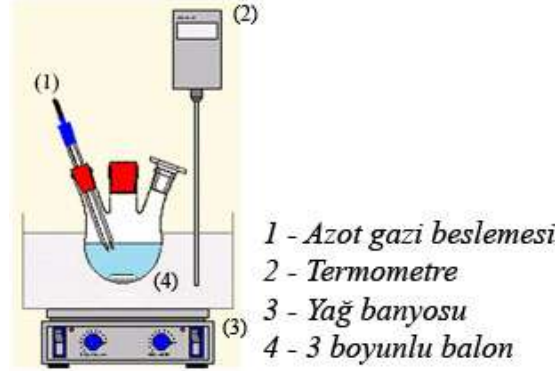
Reaksiyon karışımı hazırlanmadan önce PEG, 6 saat boyunca vakum altında 90°C'de döner buharlaştırıcıda eritilmiştir. HY kullanılmadan önce 80°C'de vakum etüvünde 24 saat bekletilmiştir. Zincir uzatıcı olarak kullanılan BD, 24 saat boyunca 50°C'de vakum etüvünde bekletilmiştir. Tüm bu ısıl işlemler sayesinde reaktanların içerdikleri nem giderilmiştir [13].

Reaksiyon karışımının hazırlanması amacıyla ilk olarak ağırlıkça eşit miktarda HY ve PEG karıştırıldıktan sonra 90°C'de döner buharlaştırıcıda vakum altında 30 dakika tutularak homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra BD eklenerek aynı şartlarda 30 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. PEG ve HY'nin hidroksil değerine göre farklı oranlarda BD eklenmiştir.

3.2.2 Poliüretan sentezi

PEG, HY ve BD içeren reaksiyon karışımı 50°C'deki yağ banyosuna daldırılmış, 3 boyunlu reaksiyon balonuna aktarılmıştır. (Şekil 3.4) Yağ banyosu manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak, sıcaklığın homojen dağılması sağlanmıştır. Reaksiyon balonuna, azot beslenerek inert atmosfer sağlanmıştır. 50°C'de karışıma hidroksil grubuna eşdeğer HDI, reaksiyon ortamına havayla temas süresi minimize edilerek damla damla eklenmiştir. Karıştırma hızı 400 r.p.m, karıştırma süresi 5 dakika olarak

ayarlanmıştır. Karıştırma işleminden sonra reaksiyon karışımı polimer film kalınlığı 1 mm olacak şekilde cam petri kaplarına dökülmüştür. 80°C sıcaklıkta 20 saat polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için cam petri kapları etüvde bekletilmiştir.



Şekil 3.4: Poliüretan sentezi için deney düzeneği.

Reaksiyon, Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile izlenmiştir. Poliüretan sentezinde serbest izosiyanat grubuna ait 2270 cm^{-1} pikinin kaybolması reaksiyon ortamındaki izosiyanat gruplarının tümünün reaksiyona girdiğinin göstergesidir. İzosiyanat pikinin kaybolması ile birlikte 3300 cm^{-1} civarında ve $1520\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında karakteristik üretan pikleri oluşur [13, 30].

Sentezlenen polimerler PU-*a-b-c* olarak kodlanmıştır. Burada *a*, PEG'in molekül ağırlığını, *b*, HY+PEG karışımında HY'nin yüzdesini, *c*, BD + PEG + HY oranında BD'nin yüzdesini göstermektedir. Örneğin, PU-3000-50-60 kodlu poliüretanın sentezinde, PEG 3000 kullanılarak, HY + PEG karışımında %50 HY, BD + PEG + HY karışımında %60 BD olacak şekilde çalışılmıştır.

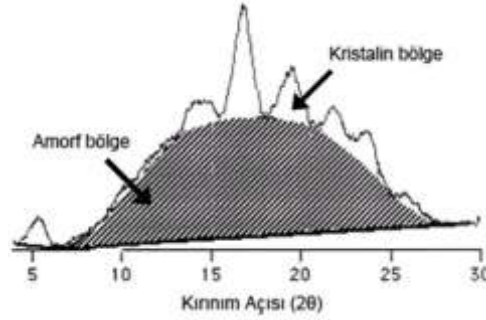
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Poliüretan sentez reaksiyonunun izlenmesi ve polimer karakterizasyonu Perkin Elmer marka, Spectrum One model FT-IR spektroskopisi kullanılarak $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

3.3.2 X-ışını kırınımı (XRD)

XRD desenleri, Panalytical marka cihazın X'PERT PRO model cihaz ile alınmıştır. Polimerlerin % kristalinite değerleri, Nara & Komiya yöntemi ile hesaplanmıştır [31]. Yöntemi açıklamak amacıyla bir XRD deseni örneği şematik olarak Şekil 3.5'te verilmiştir. Bu yöntemde, XRD piklerinin altında kalan alan kristalin ve amorf olarak ayrılır ve bu alanların oranından, polimerin kristalinitesi Eşitlik (3.1)'de gösterildiği gibi hesaplanır.



Şekil 3.5: Nara & Komiya yöntemi ile kristalinite hesabı.

$$\text{Kristalinite miktarı (\%)} = \frac{K}{A + K} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

K=Kristal bölge alanı

A=Amorf bölge alanı'dır.

3.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Polimerlerin ısıl özellikleri, Perkin Elmer Diamond DSC cihazında azot atmosferinde incelenmiştir. Analizler -65°C ile 150°C arası 20°C/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. DSC analizi her bir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.

Polimerlerin DSC analizlerinden elde edilen erime entalpisi değerlerinden yola çıkarak Eşitlik (3.2) yardımıyla % kristalinite değerleri hesaplanmıştır. Kristallik PEG dolayısıyla olmaktadır. Hesaplarda %100 kristalin PEG'in entalpisi 202,41 J/g olarak alınmıştır [32].

$$\%X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad (3.2)$$

Burada;

ΔH = Polimerin erime entalpisi

ΔH^0 = %100 kristalin polimerin erime entalpisi'dir.

3.3.4 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Numunelerinin viskoelastik özellikleri, Perkin Elmer Diamond DMA cihazında, azot ortamında -70°C 'den 170°C 'e, 3°C /dakika ısıtma hızında 1 Hz frekansta tarama yapılarak belirlenmiştir. DMA analizi her bir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.

3.3.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğunun (v_c) hesaplanması

Polimerlerin çapraz bağ yoğunlukları (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlıkları (M_c) iki farklı yöntemle belirlenmiştir. İlk yöntem, polimerlerin şişme davranışlarından Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplama iken, ikinci yöntem, DMA verilerinden kauçuk elastik metodu kullanılarak hesaplamadır.

Flory-Rehner eşitliğini kullanarak M_c ve v_c değerlerini hesaplanması 3 aşamada gerçekleştirilir. Öncelikle, Eşitlik (3.3) kullanılarak, polimer çözücü etkileşim parametresini (X_{12}) belirlemek gerekmektedir. Bunun için, polimerin çözünürlük parametresi (γ_p) değeri bilinmelidir. γ_p 'yi belirlemek için 1 cm x 1cm boyutlarında kesilen polimer örnekleri 6 farklı çözücüde 4 gün boyunca 25°C 'de bekletilir.

$$X_{12} = 0,34 + \frac{v_s (\gamma_p - \gamma_s)^2}{RT} \quad (3.3)$$

Burada;

v_s = Çözücünün molar hacmi (cm^3/mol)

γ_p = Polimerin çözünürlük parametresi (cal/cm^3)^{1/2}

γ_s = Şişme verileri kullanılan çözücünün çözünürlük parametresi (cal/cm^3)^{1/2}

R = İdeal gaz sabiti (cal/(mol.K))

T = Sıcaklık (K) 'tır.

Eşitlik (3.4) kullanılarak her bir çözücüdeki şişme değeri hesaplanır ve denge şişme dereceleri ile çözücülerin çözünürlük parametreleri arasında bir grafik çizilir. Polimerin en yüksek derecede şişme (denge şişme derecesi-çözücünün çözünürlük parametresi grafiğindeki maksimum pik) gösterdiği çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi (γ_p) olarak kabul edilir. Bu deney için çalışmada kullanılan çözücüler ve çözünürlük parametreleri toluen $8,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, aseton $9,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, dioksan $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, n-metil-2-pirolidon $11,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, metanol $14,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 'dir.

$$Q = \frac{W_p / d_p + W_s / d_s}{W_p / d_p} \quad (3.4)$$

Burada;

W_p = Polimerin kuru ağırlığı (g)

W_s = Dengedeki emilen çözücü ağırlığı (g)

d_p = Polimerin yoğunluğu (g/cm^3)

d_s = Çözücünün yoğunluğu (g/cm^3) 'dur.

M_c ve v_c değerleri Eşitlik (3.5 ve (3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$M_c = \frac{v_s d_p (V_p^{1/3} - V_p / 2)}{\ln (1 - V_p) + V_p + X_{12} V_p^2} \quad (3.5)$$

$$v_c = \frac{d_p}{M_c} \quad (3.6)$$

Burada;

v_s = Çözücünün molar hacmi (cm^3/mol)

V_p = Şişmiş polimerin hacim fraksiyonu'dur.

Kauçuk elastik metodunda, DMA cihazından elde edilen depolama modülü (E') verileri, kullanılarak Eşitlik (3.7) yardımıyla malzemenin çapraz bağ yoğunluğu hesaplanır. Camsı geçiş sıcaklığından (T_g) sonraki kauçuk platonun değeri, çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkili olduğu için, DMA eğrilerinde tüm örneklerin T_g değerinin üzerinde olan 25 °C sıcaklıktaki E' değerleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu hesaplandıktan sonra iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı Eşitlik (3.5) ile hesaplanmıştır.

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (3.7)$$

Burada;

E' = Depolama modülü

R = Gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^7$ dyne/ K.mol)

T = E' değerine karşılık gelen sıcaklık (K) 'tır.

3.3.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü

Poliüretan filmlerin yüzeylerinin hidrofilik özellikleri KSV CAM 200 marka temas açısı ölçüm cihazı ile incelenmiştir. Su damlasının hacmi 5-6µl olacak şekilde ayarlanmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında ve saniyede bir fotoğraf olmak üzere toplamda 10 fotoğraf alınarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için temas açısı ölçümleri, bir sentezden elde edilen film numunesinin iki farklı bölgesinde en az 5 kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey serbest enerjisini hesaplamak için ise su, etilen glikol, diyodometan ve formamid ile temas açısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu değerlerden, Fowkes eşitliği (Eşitlik 3.8) kullanılarak yüzey serbest enerjisi hesaplanmıştır.

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\gamma_k^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_s} \right) \quad (3.8)$$

Burada;

θ = Yüzey-sıvı arası temas açısı

γ_k^d = Sıvı ile katı yüzey arasındaki katı için yüzey gerilimi

γ_s^d = Sıvı ile katı yüzey arasındaki sıvı için yüzey gerilimi

γ_s = Sıvı için hesaplanan yüzey serbest enerji değeri'dir.

3.3.7 Polimerlerin şişme davranışlarının incelenmesi

Poliüretanların şişme davranışları saf su ortamında, ISO D570 standartlarına göre belirlenmiştir. Buna göre 24 saat etüvde bekletilen örnekler 24 saat desikatörde bekletildikten sonra saf su içersinde 4 gün boyunca 36-37°C'de bekletilmiştir. Yüzeyleri hafifçe kurularak tartılan filmlerin şişme miktarları Eşitlik (3.9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme miktarı (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (3.9)$$

Burada;

W_1 = Kuru polimerin ağırlığı (g),

W_2 = Şişmiş polimerin ağırlığı (g)'dir.

3.3.8 Jel içeriklerinin belirlenmesi

Jel içeriğini belirlemede Soxhlet ekstratörü kullanılmıştır. Polimer, aseton çözücüsü varlığında 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Asetonda çözünen kısım, çözücü ile alt balona geçerken, çözünmeyen kısım yüksük içinde kalmıştır. Ekstraksiyon sonunda yüksükte kalan numuneler 24 saat 50°C'lik vakum etüvünde kurutulmuş, tartılmış ve Eşitlik (3.10'a göre jel içeriği hesaplanmıştır.

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \left[1 - \frac{m_o - m_r}{m_o} \right] \times 100 \quad (3.10)$$

Burada;

m_o = Polimerin başlangıç ağırlığı (g)

m_r = Polimerin ekstraksiyondan sonraki kuru ağırlığı (g) 'dır.

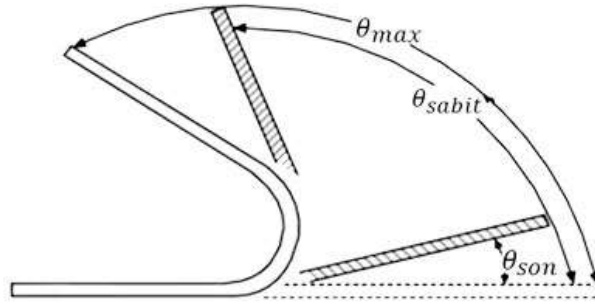
3.3.9 Polimerlerin yoğunlukları

Polimer filmlerin yoğunlukları Ray-Ran Test Equipment markalı cihazın yoğunluk gradient kolonu kullanılarak Advanced Auto Density Measurement programı ile hesaplanmıştır. Yoğunluklar 23°C sıcaklıkta ölçülmüştür. Cihazda ZnCl₂ çözeltisi ile oluşturulan gradient ortam, yoğunluğu bilinen kalibrasyon topları ile kontrol edilir. Kalibrasyonu yapılmış kolona atılan polimerin yoğunlukları, dürbün merceği ile hizalanarak otomatik olarak okunur.

3.3.10 Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi

Polimerlerin şekil hafıza özellikleri bükülme testi ile incelenmiştir. Geçiş sıcaklığı olarak, polimerlerin erime noktaları göz önüne alınmıştır. Her bir polimerin erime noktası farklı olduğundan, örneklerin şekil hafıza performansları birbirleriyle karşılaştırabilmek için tek bir geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Bu sıcaklık, vücut sıcaklığı da dikkate alınarak 40°C olarak seçilmiştir. Sonuçların daha önceki çalışma sonuçları ile karşılaştırılabilmesi için, önceki çalışmalardaki geçiş sıcaklığı olan 65°C ile de testler yapılmıştır. Testte öncelikle 15x50 mm boyutlarında kesilen polimer örnekleri, ikiye katlanarak yük altında 65°C'den 5°C'ye veya 40°C'den 5°C'ye 5 dakikada soğutulmuşlardır. Numuneye kuvvetin uygulandığı sırada ölçülen açı, θ_{max} çalışmadaki uygulamada numunenin ikiye katlanması nedeniyle oluşan açı olan 180°

olarak alınmıştır. Sonrasında, numune üzerine uygulanan kuvvet kaldırılmıştır. Bu durumda ikiye katlanmış malzemede θ açısı biraz değişerek 180° 'den biraz küçük bir değer almıştır. Bu açı ölçülmüş ve θ_{sabit} olarak kaydedilmiştir. Böylece geçici şekilleri sabitlenen filmler geçiş sıcaklığına kadar ısıtılarak ilk (kalıcı) şekline geri dönmesi izlenmiştir. Test sırasında ölçülen açı değerleri şematik olarak (3.6'da gösterilmiştir. Test sonucunda ölçülen θ_{sabit} ve θ_{son} değerlerinden şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama oranları (R_r) Eşitlik (3.11 ve 3.12 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.6: Şekil hafıza testinde ölçülen açılar.

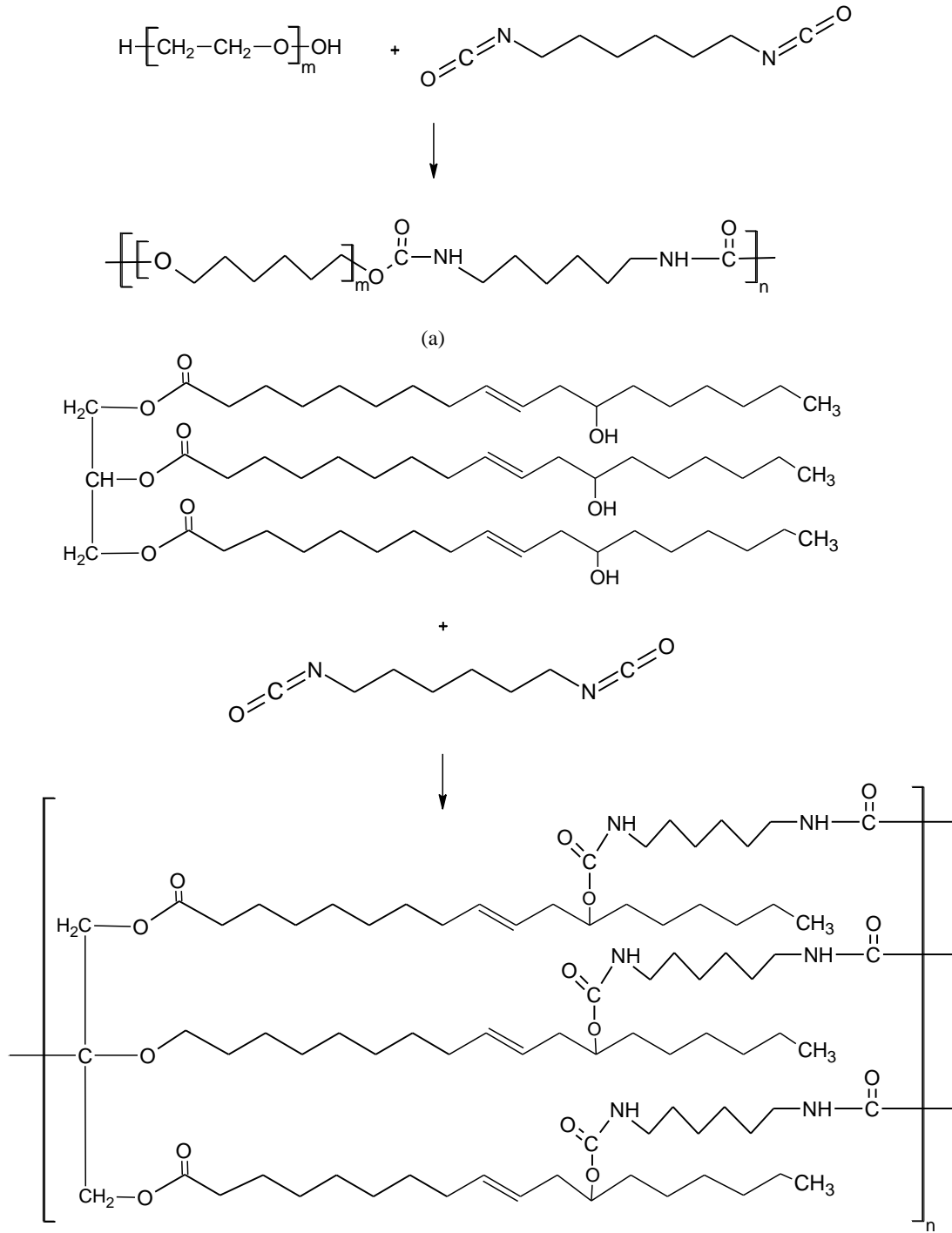
$$R_f = \frac{\theta_{sabit}}{\theta_{max}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$R_r = \frac{\theta_{sabit} - \theta_{son}}{\theta_{sabit}} \times 100 \quad (3.12)$$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

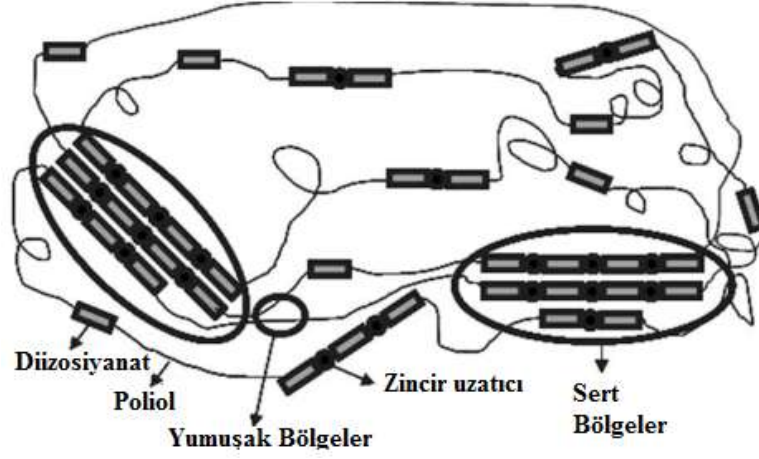
4.1 Poliüretan sentezi

Poliüretan (PU) örnekleri polietilen glikol (PEG) ve hint yağı (HY) poliolleri, alifatik diizosiyanat olan hegzemetilen diizosiyanat (HDI) ve difonksiyonel zincir uzatıcı olan 1,4 bütandiol (BD) kullanılarak, tek adımlı kütle polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Hint yağının fonksiyonalitesi 2'den büyük olduğu için polimer yapısında çapraz bağlanmalara neden olmuştur. Şekil 4.1'de poliüretan (PU) sentezi reaksiyonları PEG ve HY için ayrı ayrı görülmektedir [13].



Şekil 4.1: (a) PEG ile, (b) HY ile PU sentez reaksiyonu.

Poliol olarak PEG ve HY'nın her ikisi de kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların şematik gösterimi benzer şekilde yapılabilir. Bu durumda PEG ve HY birimlerinin polimer yapısına rastgele yerleştiği varsayılır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Poliüretan yapısında sert ve yumuşak bölgelerin şematik gösterimi.

Çalışmada kullanılan PEG yumuşak bölge olarak, HDI, BD ve HY ise sert bölge olarak sınıflandırılmış ve örneklerin sert bölge içerikleri Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sert bölge içeriği} = \frac{W_{\text{HDI}} + W_{\text{BD}} + W_{\text{HY}}}{W_{\text{HDI}} + W_{\text{BD}} + W_{\text{HY}} + W_{\text{PEG}}} \times 100 \quad (4.1)$$

Üretilen polimerlerin kodları Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. PU-1500-50-50 ve PU-3000-50-50 kodlu polimerler daha önce laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda sentezlenen, karakterize edilen ve performansı belirlenen polimerlerdir [13]. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen şekil hafıza özelliği sonuçları, bu polimerler için elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığı için ilgili tablo ve grafiklerde PU-1500-50-50 ve PU-3000-50-50 kodlu polimerlerin sonuçları da bulunmaktadır.

Çizelge 4.1: Sentezlenen poliüretan filmlerin kodları.

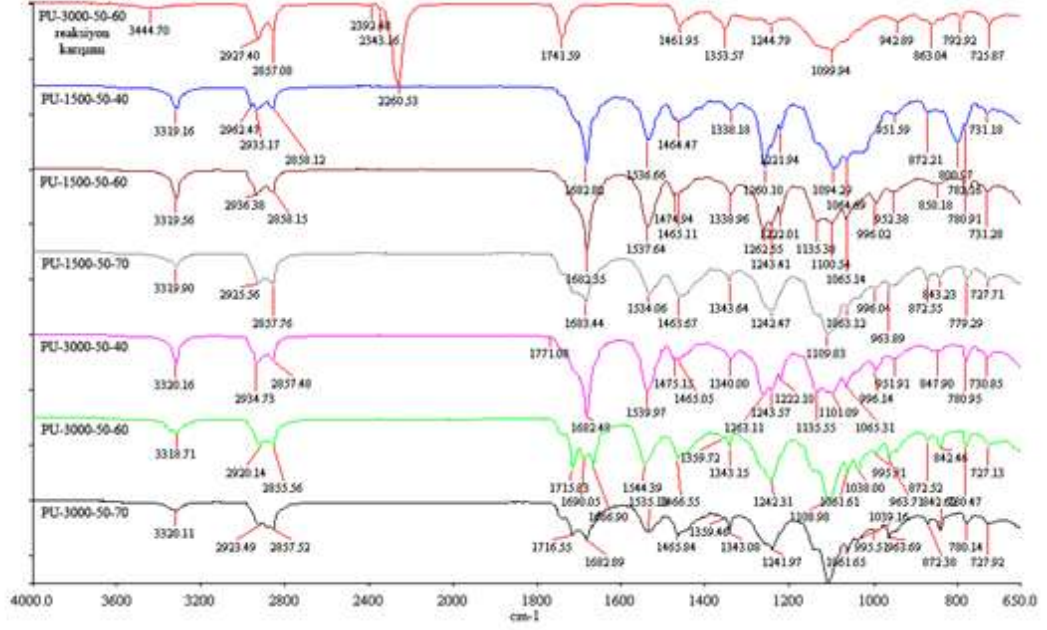
KOD	PEG'in Ortalama Molekül Ağırlığı	HY/PEG Oranı (ağırlıkça)	BD / (PEG+HY) Oranı (ağırlıkça)
PU 1500-50-40	1500	50/50	40/60
PU-1500-50-50*	1500	50/50	50/50
PU 1500-50-60	1500	50/50	60/40
PU 1500-50-70	1500	50/50	70/30
PU 3000-50-40	3000	50/50	40/60
PU-3000-50-50*	3000	50/50	50/50
PU 3000-50-60	3000	50/50	60/40
PU 3000-50-70	3000	50/50	70/30

* Kaynak (13)

4.2 Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Poliüretan sentez reaksiyonunun izlenmesi ve sentezlenen tüm ürünlerin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. PU-3000-50-60 kodlu polimerinin sentezinde başlangıç reaksiyon karışımına ve sentezlenen poliüretan filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Reaksiyon başlangıcında, 3444 cm^{-1} dalga boyunda poliolün karakteristik hidroksil ($-\text{OH}$) pikleri ve 1741 cm^{-1} 'de trigliserit ester karbonil grubu ($-\text{COO}$) gerilmeleri görülmektedir. Ester grubu karbonil piklerinin varlığı HY'nin risinoleik asit esteri olması ile açıklanabilir. Reaksiyon karışımında bulunan, izosiyanata ait serbest izosiyanat piki ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), 2270 cm^{-1} 'de görülmekte ve reaksiyon sonunda kaybolmaktadır. Bu durum tüm izosiyanat gruplarının polimerizasyon esnasında reaksiyona girdiğinin göstergesidir.

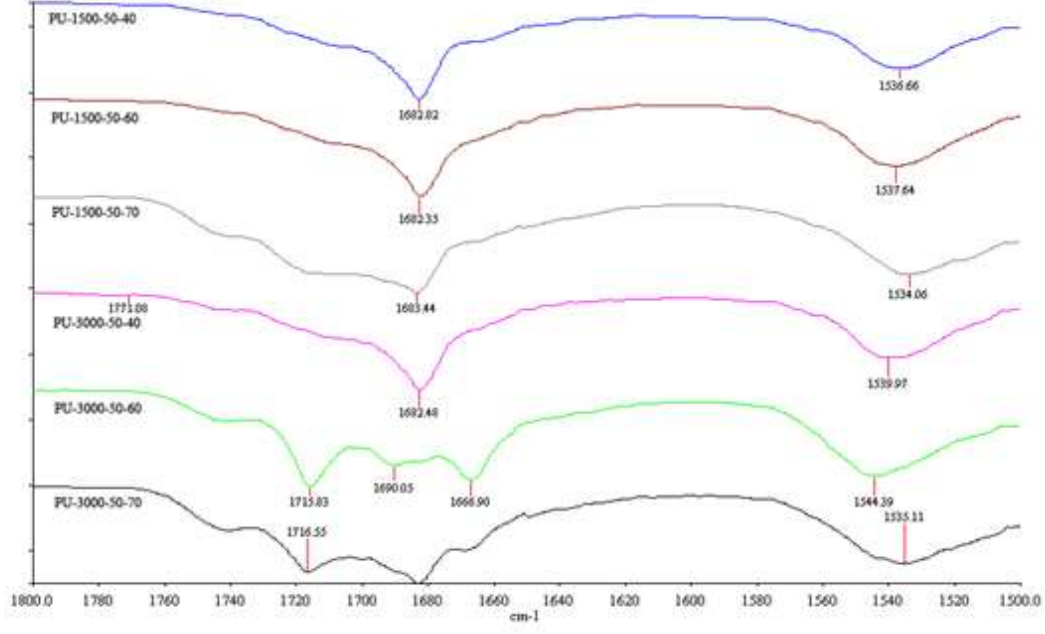


Şekil 4.3: Reaksiyon başlangıç karışımının (a) ve PU filmlerin FT-IR spektrumları.

Poliüretanların karakteristik bantlarından, C-N gerilmesi $1530-1540\text{ cm}^{-1}$ ve N-H gerilmesi 3320 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmakta, HY'nin ester karbonil grupları ile birleşmesinden kaynaklanan $1680-1690\text{ cm}^{-1}$ 'de NH-CO-O gerilmesi ve 1536 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi ile oluşan pikler de Şekil 4.3'de görülmektedir.

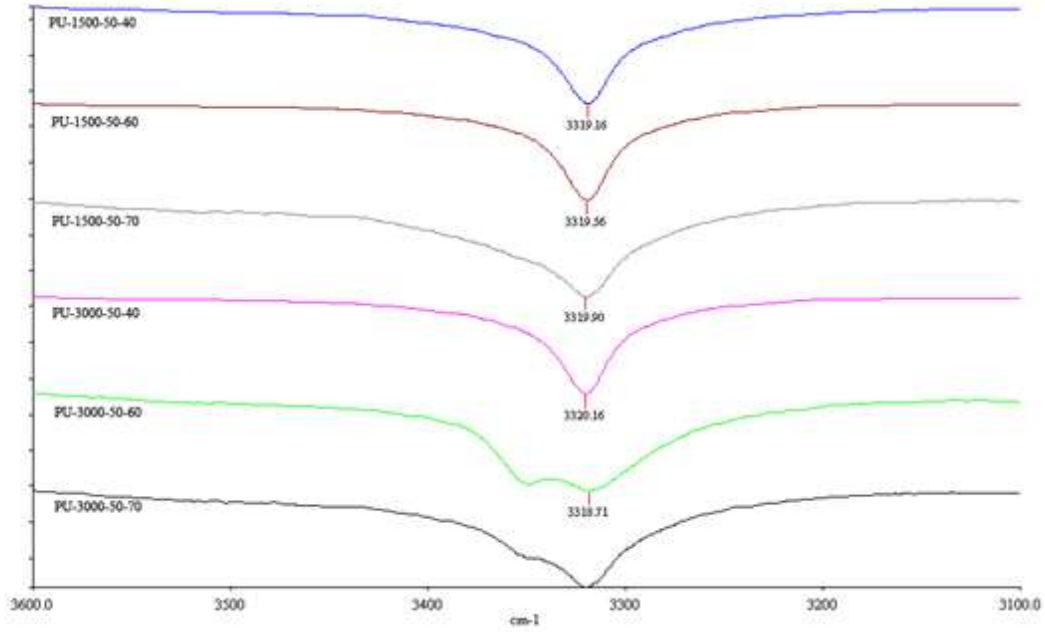
Poliüretanların IR spektrumları ile ilgili yapılan hemen hemen her çalışmada spektrumdaki iki özel bölge üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlardan ilki $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen üretan gruplarının N-H gerilmesi iken, ikincisi, $1700-1730\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen ve amid-1 bölgesinde bulunan C=O gruplarının gerilmesidir [33]. Amid-1 bölgesi, poliüretan yapısındaki sert bölge içeriğinin hidrojen bağlı üretan karbonil bölgeleri üzerindeki etkisini ortaya koyar. Bu bölgede, $1685-1706\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler, kristalin bölgelerde oluşan hidrojen bağlı üretan karbonil gruplarına ait iken, $1714-1718\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler, amorf bölgelerdeki serbest üretan karbonil gruplarına aittir [30, 10].

Bu bilgiler ışığında $1685-1718\text{ cm}^{-1}$ aralığına yakından bakıldığında, (Şekil 4.4) PEG 3000 kullanılarak hazırlanan numuneler için 1716 cm^{-1} de amorf bölgedeki serbest karbonil gruplarını işaret eden pikler görülmektedir. Bu piklerin varlığı, numunelerin PEG molekül ağırlıklarının yüksek olması ile açıklanabilir. Yüksek molekül ağırlığının bir sonucu olan yapıdaki uzun zincirlerin varlığı, hidrojen bağlarının oluşumunu engelleyerek, serbest karbonil gruplarının oluşmasını sağlar.



Şekil 4.4: PU filmlerin FT-IR spektrumları (1800-1500 cm^{-1}).

Ayrıca sentezlenen tüm poliüretanlarda 3320 cm^{-1} 'de HY'nın ester yapısından gelen hidrojen bağlı N-H gerilmesine ait pik görülmektedir. (Şekil 4.5)



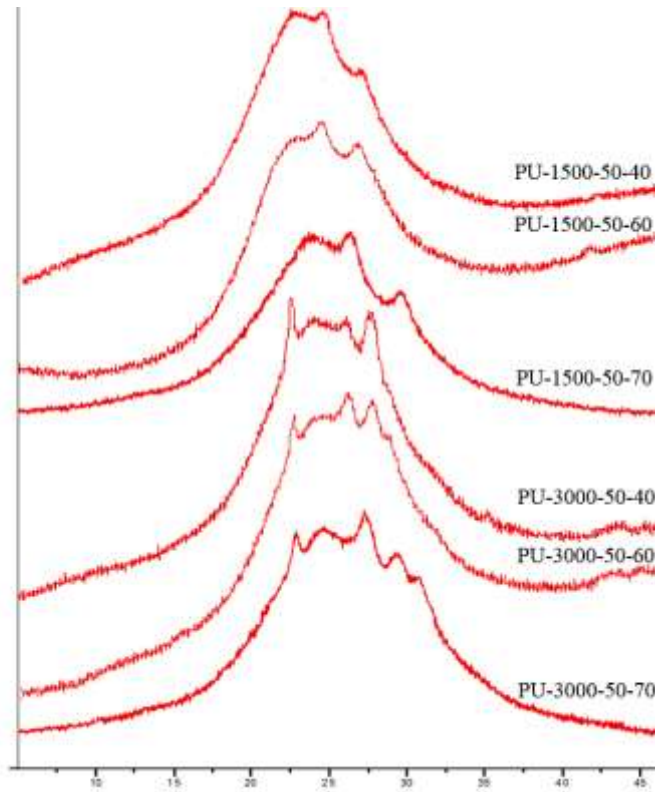
Şekil 4.5: PU filmlerin FT-IR spektrumları (3600-3100 cm^{-1}).

Özellikle PU-3000-50-60 ve PU-3000-50-70 kodlu numunelerde 3335 cm^{-1} dalga boyunda belirgin olarak görülen PEG'in eter kısımlarındaki hidrojen bağlı N-H gerilmelerini gösteren pikler, bu numunelerdeki yüksek orandaki hidrojen bağının göstergesidir. $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik gözlenmemesi yapıda serbest N-H olmadığını işaret eder.

Ek-A'da sentezlenen tüm poliüretan filmlerin FT-IR spektrumları ayrı ayrı verilmiştir.

4.2.2 X-ışını kırınımı verileri

Sentezlenen numuneleri için X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 4.6'de, bunlardan hesaplanan kristaliniteler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Aynı BD/PEG+HY oranında sentezlenen polimerlerde, PEG 3000 ile sentezlenen filmlerin ile % kristaliniteleri daha yüksektir. Bu sonuç PEG'in yarı kristalin bir malzeme olması ve molekül ağırlığının artmasıyla kristalinitesinin artması ile açıklanabilir [34]. Polimer yapısında BD miktarının, artması, yapıdaki sert bölge içeriğinin arttırmış, bu durumda yapıdaki PEG'den kaynaklanan kristaliniteyi engelleyerek, % kristalinite değerinin azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.6: Poliüretan filmlerin XRD grafikleri.

Çizelge 4.2: Sentezlenen poliüretan filmlerin kristaliniteleri.

KOD	Kristalinite (%)
PU-1500-50-40	5,70
PU-1500-50-60	5,33
PU-1500-50-70	3,94
PU-3000-50-40	7,11
PU-3000-50-60	6,70
PU-3000-50-70	5,78

Ek-D'de sentezlenen tüm polimerlerin XRD desenleri ayrı ayrı verilmiştir.

4.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen poliüretan filmlerin DSC verilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite değerleri Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.3: Poliüretan filmlerin DSC termogramlarından elde edilen T_g ve T_m değerleri.

KOD	T_g (°C)	T_m (°C)	Kristalinite (%)
PU-1500-50-40	-47,4	25,43	17,90
PU-1500-50-60	-49,7	23,40	11,93
PU-1500-50-70	-49,51	-	-
PU-3000-50-40	-32,43	35,69	19,30
PU-3000-50-60	-31,12	38,76	16,52
PU-3000-50-70	-27,57	38,05	15,65

PEG 3000 kullanılarak sentezlenen polimerlerin T_g değerleri PEG 1500 temellilere göre daha yüksektir. Bu durum PEG'in uzun zincirli yapısı ile açıklanabilir. PEG 3000 kullanılarak sentezlenen poliüretan filmlerde yapıya kısa zincirli moleküllerin katılması zincir hareketliliğini zorlaştırarak, T_g değerini yükseltmiştir. PEG 1500 temelli poliüretan numunelerinde ise T_g değerlerinde sistematik bir değişim görülmemiştir. Bu sonuç, nispeten daha kısa zincirli PEG moleküllerinden oluşan yapıya kısa zincirli BD moleküllerinin katılmasının zincir hareketliliğini, PEG 3000

temelli polimerlere göre daha az etkilemesiyle açıklanabilir. Sentezlenen tüm polimerlerin T_g değerlerinin vücut sıcaklığının altındadır. Bu sonuç polimerlerin, biyomalzeme olarak kullanıma uygun olduklarının göstergesidir.

PEG 1500 ve 3000 için erime noktaları yaklaşık olarak sırasıyla 46 ve 57°C'dir. Buna göre, BD/PEG+HY oranı sabit iken yüksek molekül ağırlıklı PEG kullanıldığında polimerin erime sıcaklığının artması beklenen bir sonuçtur. PU-1500-50-70 kodlu numune için belirgin bir erime sıcaklığı değeri gözlenememiştir. Bu durumun polimerin XRD sonuçları ile de desteklenen amorf yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

BD/PEG+HY oranı arttıkça, % kristalinite değerleri beklenildiği üzere azalmıştır. Bunun sebebi olarak polimerlerin sert bölge içeriklerinin artması, bunun da PEG kristalinitesinin engellenmesi olarak açıklanabilir.

PEG 1500 kullanılarak sentezlenen poliüretanların T_m değerleri vücut sıcaklığının altında iken PEG 3000 ile sentezlenen poliüretanların T_m değerleri vücut sıcaklığı civarındadır. Literatürde belirtildiği gibi şekil hafızalı poliüretanlarla yapılan çalışmalarda polimerin geçiş sıcaklığının 35-45 °C arasında olması, biyomedikal uygulamalar için önemli bir avantaj sağlamaktadır [35]. Vücut sıcaklığından daha yüksek geçiş sıcaklıklarına sahip şekil hafızalı polimerleri, vücutta aktive edebilmek için ekstra ısıtma gerekir. Dolayısıyla, biyomedikal uygulamalar için, geçiş sıcaklığı düşük olan polimerin seçilmesi mantıklı olacaktır. Bu nedenle PEG 3000 ile sentezlenen poliüretanlar vücut içi uygulamalar için aday malzemelerdir.

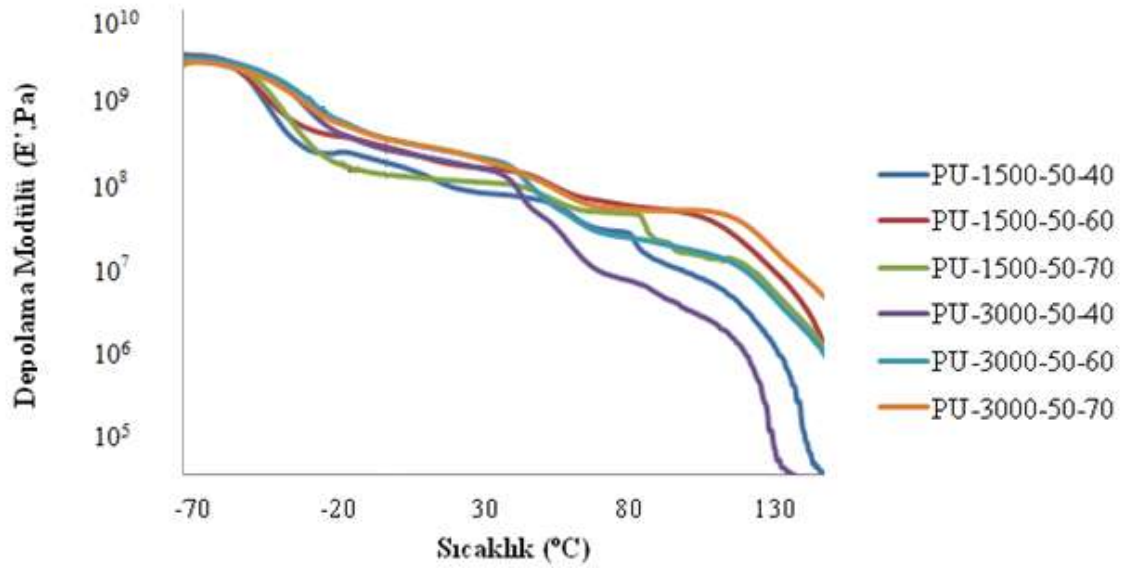
Ek-B'de sentezlenen tüm polimerlerin DSC eğrileri verilmiştir.

4.2.4 Dinamik mekanik analiz (DMA)

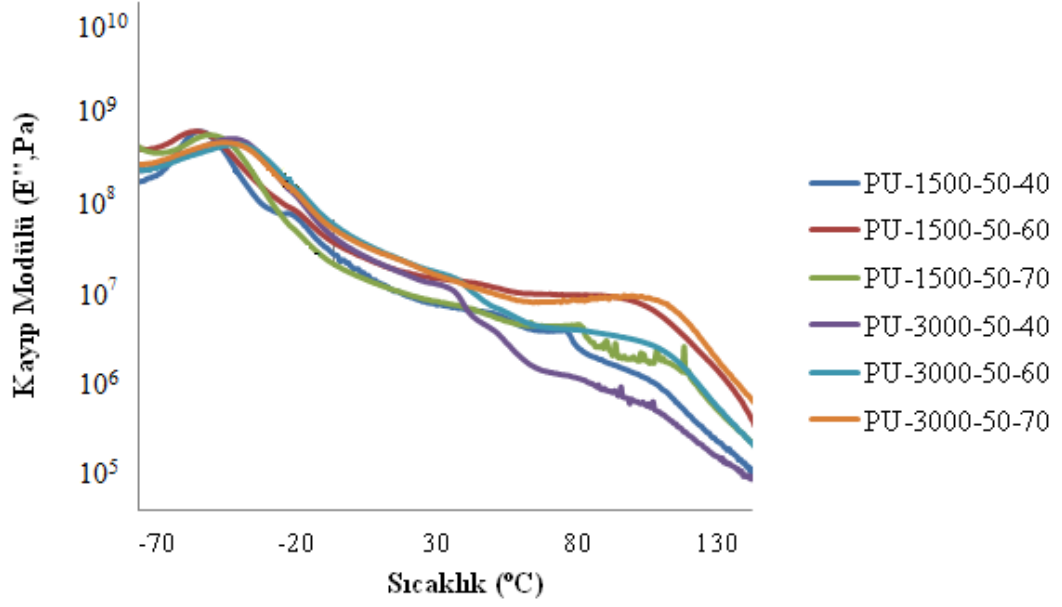
Polimerler hem elastik, hem de viskoz davranış göstermelerinden ötürü, viskoelastik malzeme olarak sınıflandırılırlar. Polimerlerin, metal ve seramik malzemelerden farklı olarak sahip olduğu birçok özellik, viskoelastik davranışın sonucudur. Polimerlerin viskoelastik özelliklerinin ölçümünde kullanılan en önemli yöntemlerden biri olan DMA yönteminde, belirlenmiş boyutlara sahip numuneye sabit kuvvet kontrolünde, sinüsoidal deformasyon uygulanır ve oluşan gerilmeler ölçülür.

Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur. Bu bileşenlerden depolama modülü (E'); malzemede depolanan deformasyon enerjisidir ve malzemenin elastik özellikleri hakkında bilgi verir. İkinci bileşen, kayıp modülü (E'') ise; malzemenin ısı olarak kaybettiği deformasyon enerjisidir ve malzemenin viskoz özellikleri hakkında bilgi verir. Kayıp modülünün depolama modülüne oranı ise, tan delmayı verir ($\tan \delta = E''/E'$). Tan δ , malzemenin enerji harcanımının ölçütüdür.

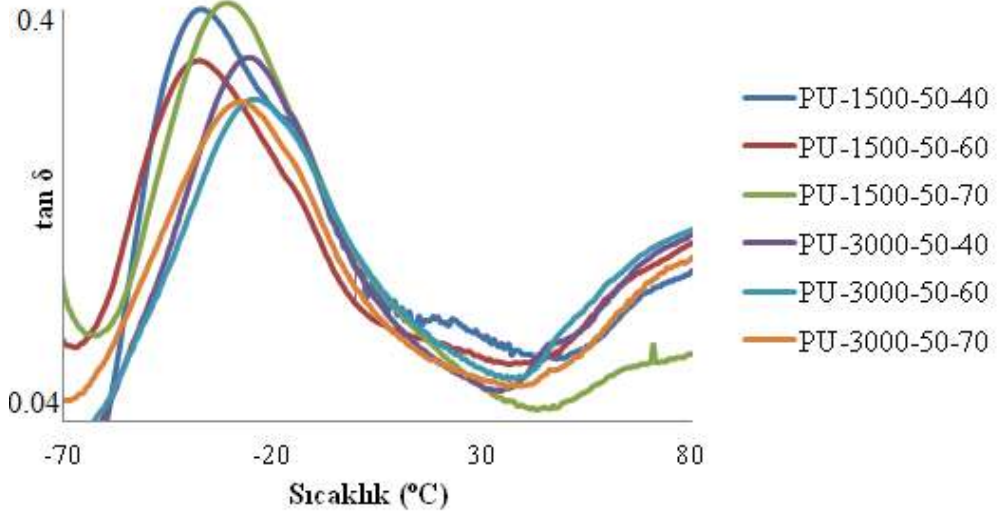
Hazırlanan poliüretan filmlerin, depolama modülleri, kayıp modülleri ve tan δ eğrileri Şekil 4.7-4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.7: Poliüretan filmlerin depolama modülleri (E').



Şekil 4.8: Poliüretan filmlerin kayıp modülleri (E'').



Şekil 4.9: Poliüretan filmlerin $\tan \delta$ pikleri.

DMA analizinde ölçülen depolama modülünde görülen hızlı azalış ve aynı zamanda $\tan \delta$ eğrisinde görülen tepe noktası camı geçiş sıcaklığını gösterir. Çizelge 4.4'de DMA verilerinden hesaplanan T_g değerleri ve $\tan \delta$ pikinin maksimum yüksekliği (h) verilmiştir.

Çizelge 4.4: DMA verilerinden hesaplanan T_g ve h değerleri.

KOD	T_g (°C)	h
PU-1500-50-40	-37,2	0,34
PU-1500-50-60	-37,6	0,26
PU-1500-50-70	-30,9	0,32
PU-3000-50-40	-26,0	0,26
PU-3000-50-60	-24,3	0,23
PU-3000-50-70	-28,1	0,21

Tan δ pikinin yüksekliğinin artması, malzemenin zincir hareketliliği arttığını gösterir. Buna göre, aynı BD/PEG+HY oranında hazırlanan polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasıyla birlikte pik yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir. PEG molekül ağırlığının pik yüksekliklerini arttırması beklenirken ters etki yaratması, polimerlerin kristaliniteleri ile açıklanabilir. Daha yüksek kristaliniteye sahip PEG 3000 temelli poliüretanlar için, zincir hareketliliği daha düşüktür. Genel kural olarak polimerlerde T_g değerinin artması zincir hareketliliğini azaltır. Dolayısıyla, aynı BD/PEG+HY oranında hazırlanan polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığının arttırılması ile T_g değerlerinin artması, tan δ pik yüksekliğinin azalması sonucunu desteklemektedir. Öte yandan, aynı molekül ağırlıklı PEG'den sentezlenen polimerlerde, BD/PEG+HY oranıyla polimerin T_g değeri arasında bir ilişki bulunamamıştır. PEG 3000 temelli poliüretanlar için göze çarpan diğer bir değişim, sert bölge içeriğinin artması ile tan δ pik yüksekliği değerlerinin azalmasıdır. Yang vça. yaptıkları çalışmalarda, bu durumu sert bölgelerin kendi aralarında kurdukları zincirler arası etkileşimler ile açıklamışlardır. Yapıda sert bölge içeriğinin artması bu etkileşimleri kuvvetlendirerek, zincir hareketliliğini zorlaştırır [6].

Literatürde depolama modüllerinin -30°C ve 100°C aralığında hemen hemen 10^3 kat azalması fiziksel çapraz bağlanmanın varlığının göstergesi olarak yorumlanmıştır [36].

DSC ve DMA analiz sonuçları ile elde edilen T_g değerleri karşılaştırıldığında, DMA verileri ile elde edilen T_g değerlerinin yaklaşık olarak 10°C daha yüksek olduğu görülmüştür. Aradaki bu fark ölçüm yönteminin farklılığı ile açıklanabilir DSC

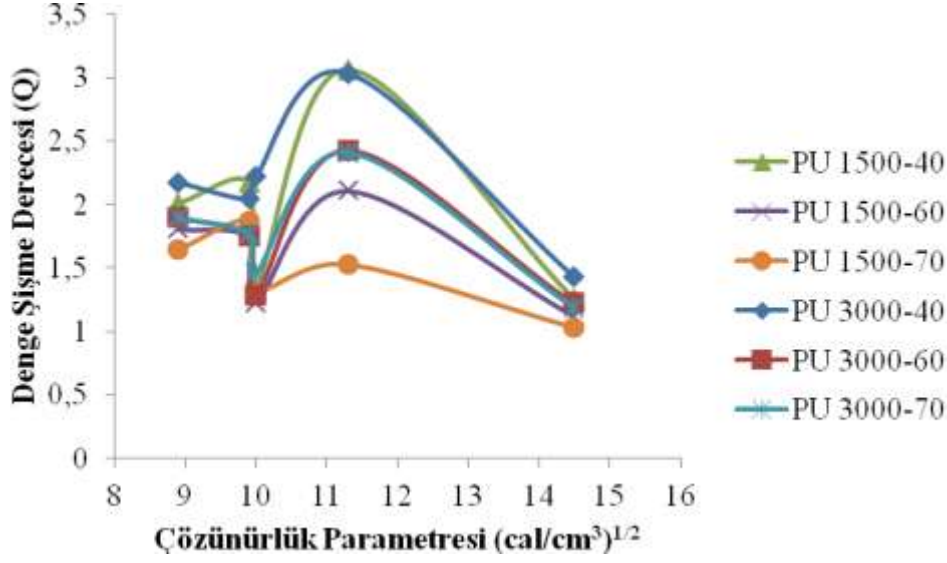
analizinde numuneye yük uygulanmadan ısıl davranış incelenirken, DMA analizinde numune belirli bir yük altındayken ısıl davranış incelenmektedir [7].

Ek-C'de sentezlenen tüm polimerlerin DMA eğrileri verilmiştir.

4.2.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (ν_c)

Hazırlanan poliüretanlar hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlar içerir. Çapraz bağlanmayı sağlayan ve fonksiyonallitesi 2,68 olan HY sayesinde kimyasal çapraz bağlar oluşur. Kristalinite ve sert bölgelerdeki hidrojen bağları ise fiziksel çapraz bağlardır. Yapıdaki bu fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar şekil hafıza özelliklerini doğrudan etkiler. Bu nedenle çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c), hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlanmanın etkisini ortaya koyabilmek için iki farklı yöntemle belirlenmiştir. İlk yöntem olan Flory-Rehner eşitliği ile ν_c ve M_c 'nin hesaplanmasında, polimerlerin farklı çözücülerde gösterdikleri şişme davranışları belirlenir ve bunlardan kimyasal çapraz bağlanma değerleri hesaplanabilir. Kauçuk elastik metot olarak isimlendirilen ikinci yöntemde ise DMA verilerinden yararlanılır. Polimerlerin kauçuk platodaki esneklik modülleri yardımıyla hesaplanan ν_c ve M_c değerleri, hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağların etkisini bir arada gösterir.

Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı Flory-Rehner eşitliği kullanılarak, polimerin toluen çözücüsündeki şişme değerlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Toluene için çözünebilirlik parametresi $8.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$, molar hacmi $106.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 'dür. Hesaplamalar için gerekli olan polimerlerin çözünebilirlik parametreleri, deneysel bölümde açıklandığı gibi yapılan şişme deneylerinden elde edilmiştir. Benzer benzeri çözer teorisine göre bir çözücüde çapraz bağlı polimerin maksimum şişme gösterdiği çözücünün çözünebilirlik parametresi polimerin çözünebilirlik parametresi olarak kabul edilir [13]. Denge şişme değerleri ve çözünebilirlik parametrelerine ait grafik Şekil 4.10'da verilmiştir.

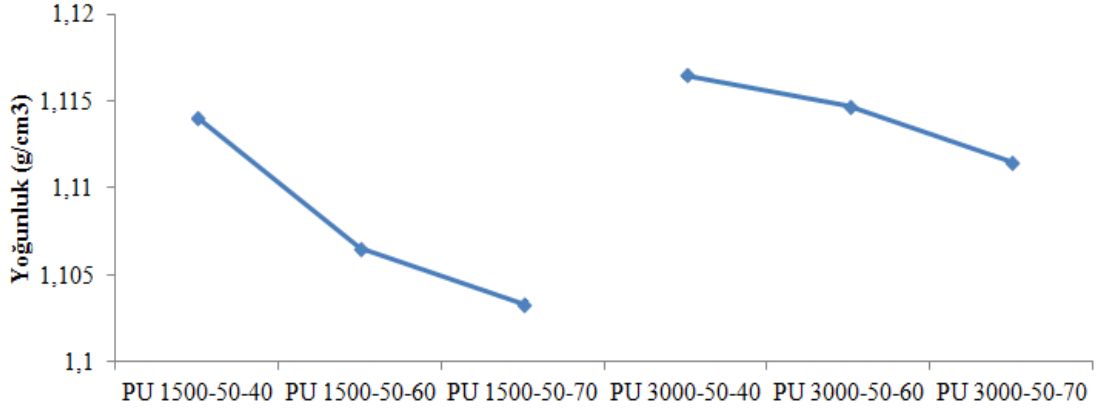


Şekil 4.10: Poliüretan filmlerin Q-çözünürlük parametreleri grafiği.

Grafikten görüldüğü gibi tüm polimerler n-metil-2-pirolidon çözeltisinde maksimum denge şişme derecesine sahiptir. Bu nedenle polimerlerin çözünürlük parametresi n-metil-2-pirolidon'un çözünürlük parametresi olan $11.3 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ile aynı kabul edilebilir. Flory-Rehner eşitliği ve DMA verileri yardımıyla hesaplanan değerler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Poliüretan filmlerin v_c ve M_c değerleri.

KOD	$v_c * 10^3 \text{ (mol/cm}^3\text{)}$		$M_c \text{ (g/mol)}$	
	DMA	Flory-Rehner	DMA	Flory-Rehner
PU-1500-50-40	7,26	2,61	153,48	426,19
PU-1500-50-60	14,93	2,93	74,07	378,09
PU-1500-50-70	9,36	3,13	110,37	352,99
PU-3000-50-40	16,05	2,36	69,56	473,34
PU-3000-50-60	21,48	2,79	51,89	400,11
PU-3000-50-70	22,14	2,91	50,21	381,71



Şekil 4.11: Poliüretan filmlerin yoğunluk değerleri grafiği.

Hesaplama da kullanılan diğer bir parametre Şekil 4.11’da grafik olarak gösterilen poliüretanların yoğunluklarıdır. Polimer yapısındaki BD/PEG+HY oranı artarken poliüretanların yoğunluğu azalmaktadır. Aynı BD/PEG+HY oranında sentezlenen polimerlerde ise, PEG’in molekül ağırlığının artması polimerin yoğunluğunu azalmaktadır. Bu sonuç sentezde kullanılan monomerlerin HY ve PEG monomerlerinin yoğunluk farklarıyla açıklanabilir. HY 0.96 g/cm^3 , PEG 1500 1.23 g/cm^3 , PEG 3000 1.21 g/cm^3 ve BD'nin yoğunluğu 1.015 g/cm^3 'dür.

Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı değerleri birbirleriyle ters orantılıdır. Flory-Rehner eşitliği ile elde edilen sonuçlara bakıldığında, aynı molekül ağırlığında PEG kullanılarak sentezlenen polimerlerde, BD/PEG+HY oranı arttıkça νc değeri artmış ve M_c değeri ise azalmıştır. Bu durumun, yapıdaki kısa zincirli moleküllerin oranının artmasıyla, iki çapraz bağın birbirine yaklaşması ve arada kalan zincirin molekül ağırlığının azalmasıyla açıklanabilir. Aynı BD/PEG+HY oranında hazırlanan polimerlerde ise, uzun zincirli lineer yapıdaki PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça, νc değerleri azalmış ve M_c değerleri artmıştır. Polimer yapısında PEG'in molekül ağırlığının artması çapraz bağlar arasındaki yapının molekül ağırlığını arttırmaktadır, bu durumda M_c değerlerinin artmasını açıklamaktadır.

DMA verilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı değerlerine bakıldığında, literatürde belirtildiği gibi Flory-Rehner eşitliğinden hesaplanan νc değerlerine göre daha yüksek νc 'lerin elde edildiği görülmüştür [7]. Bunun sebebi kauçuk elastik metotta hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağların etkisinin bir arada incelenmesidir. Genel olarak PEG molekül ağırlığı

arttırıldığında νc değerlerinin düşmesi beklenmektedir. Ancak molekül ağırlığının artışıyla kristalin bölgelerin artması, beklenenin aksine bir sonuç elde edilmesine neden olmuştur. Kristalin bölgeler yapıda fiziksel çapraz bağ noktaları oluşturarak νc değerini arttırmışlardır. BD/PEG+HY oranı azaldıkça, yapıdaki HY oranı artmasıyla birlikte, νc 'nin de artması beklenmektedir. Ancak çalışmada elde edilen DMA verilerinden hesaplanan νc değerlerinin, polimer yapısında HY miktarı arttıkça, yani BD/PEG+HY oranı azaldıkça, azaldığı görülür. Bu sonuç, hint yağında bulunan alkil gruplarının plastikleştirici etkisiyle açıklanabilir. Bu etkiyle νc ve M_c hesaplanmasında kullanılan E' değerinin düşürmesi, νc 'nin de azalmasına neden olur. Literatürde benzer sonuçlar rapor edilmektedir. PEG 3000 temelli poliüretanlarda sistematik bir değişim gözlenirken, PEG 1500 temelli poliüretanlar için bir ilişki belirlenememiştir.

4.2.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi

Yüzey temas açısı (θ) ölçümü, malzeme yüzeyinin hidrofilitisini belirtmek amacıyla polimerik biyomalzemelerde kullanılan yaygın test yöntemlerinden biridir. θ 'nın 90° 'den büyük olması yüzeyin hidrofobik olduğunu, 90° 'den küçük olması ise hidrofilik olduğunu gösterir. Malzeme yüzeyinin hidrofil özelliği artarken yüzey temas açısı düşmekte, serbest yüzey enerjisi artmaktadır. Biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin hidrofilitelerinin artması, yüzeyde protein adsorpsiyonunu azaltarak, doku uyumluluğunu arttırır. Protein adsorpsiyonu için hidrofilitenin önemli olduğu temas açısı değeri, 65° 'dir. Bu değer üstünde, hidrofilitenin artışıyla birlikte, malzemenin yüzey enerjisi düşer. Bu durumda yüzeye protein adsorpsiyonu zorlaşır [37]. Hazırlanan poliüretan filmlerin temas açıları ve yüzey serbest enerjileri Çizelge 4.6 'da verilmiştir [38, 39].

Çizelge 4.6: Poliüretan filmlerin temas açısı ve yüzey serbest enerjisi değerleri.

KOD	Temas Açısı ($^\circ$)	Yüzey serbest enerjisi (mN/m)
PU-1500-50-40	$59,9 \pm 1,8$	$48,5 \pm 0,8$
PU-1500-50-60	$61,9 \pm 1,1$	$47,5 \pm 1,0$
PU-1500-50-70	$70,3 \pm 1,2$	$44,6 \pm 1,9$
PU-3000-50-40	$48,7 \pm 1,9$	$49,5 \pm 1,5$
PU-3000-50-60	$47,2 \pm 0,9$	$49,1 \pm 1,8$
PU-3000-50-70	$59,8 \pm 1,4$	$44,3 \pm 1,4$

BD/PEG+HY oranı azaldıkça temas açısı düşmektedir. Bu durum, PEG'in hidrofilik karakteri ile ilişkilendirilebilir. Literatürde de belirtildiği gibi polimer yapısındaki PEG zincirleri ile su molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşur [13]. Benzer şekilde, BD/PEG+HY oranı sabit iken PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında, polimer filmlerin temas açıları azalmaktadır. Yüzey serbest enerjisi değerleri ise literatür verilerine uygun olarak temas açısı değerleri ile ters orantılıdır [13, 40]. Çalışmada sentezlenen ve temas açısı 65°'nin altında olan poliüretan filmlerin, protein adsorpsiyonu düşük olabileceği yaklaşımıyla biyomedikal uygulamalar için uygun olacakları sonucu çıkarılabilir [37].

4.2.7 Poliüretanların şişme davranışları

Polimerlerin şişme testi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Aynı BD/PEG+HY oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında şişme oranlarında artış gözlemlenmektedir. BD/PEG+HY oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu arttığından poliüretan filmlerin şişme oranı azalmıştır. Genel olarak PU filmlerin sudaki şişme oranlarının, malzemedeki kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin yüksek şişme oranlarına sahip olmaları istenmemektedir. Çünkü polimerin yüksek şişme oranı sahip olması, vücut ortamında daha çabuk bozunacağı ve sağlıklı doku ve hücrelere zarar vereceği anlamına gelir.

Çizelge 4.7: Poliüretan filmlerin şişme oranları.

KOD	Suda şişme (%)
PU-1500-50-40	33,48
PU-1500-50-60	28,41
PU-1500-50-70	26,87
PU-3000-50-40	37,13
PU-3000-50-60	33,41
PU-3000-50-70	29,51

4.2.8 Poliüretanların jel içeriği

Sentezlenen tüm poliüretan filmlerin jel içerikleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Jel içeriği malzemedeki kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Buna göre,

sentezlenen poliüretan filmlerin yapısındaki BD/PEG+HY oranı azaldıkça ve PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça jel içeriği azalmaktadır. Bu sonuçlar Flory-Rehner yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu sonuçlarıyla uygunluk göstermektedir.

Çizelge 4.8: Poliüretan filmleri jel içerikleri.

KOD	Jel içeriği (%)
PU-1500-50-40	77,4
PU-1500-50-60	83,0
PU-1500-50-70	90,2
PU-3000-50-40	73,8
PU-3000-50-60	80,0
PU-3000-50-70	84,3

4.2.9 Poliüretanların şekil hafıza özellikleri

Polimerlerin şekil hafıza özelliklerini etkileyen en önemli unsurlar, yumuşak bölge uzunluğu, sert bölge içeriği, kristalinite, geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğudur [41-43]. Grubumuz tarafından yapılan daha önceki bir çalışmada, yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriğinin şekil hafıza performansına etkisi belirlenmiştir [13]. Bu amaçla PEG 1500, PEG 3000 ve PEG 8000 poliollerini kullanılarak farklı sert bölge içeriğinde poliüretan filmler hazırlanmıştır. Sert bölge içeriği, polimerde farklı oranlarda çapraz bağlı yapı oluşturularak ayarlanmış, zincir uzatıcı oranı sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, yumuşak bölge uzunluğunun artırılmasının şekil hafıza özelliklerini olumlu yönde etkilediği, ancak sert bölge içeriğinin artırılması ile şekil hafıza performansının düştüğü belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında zincir uzatıcı miktarının şekil hafıza özelliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Polimer yapısında zincir uzatıcı oranının değişmesi, hem sert bölge içeriğini hem de kristalinite, çapraz bağ yoğunluğu gibi özelliklerin de değişmesine sebep olmuştur. O nedenle şekil hafıza özelliklerine sadece zincir uzatıcının etkisini belirleyebilmek olanağı olmamış, ancak zincir uzatıcı miktarının polimer kristalinitesi ve çapraz bağ yoğunluğuna etkileri belirlenerek, sonuçlar tüm bu özelliklerin bir arada değerlendirilmesiyle yorumlanabilmiştir. Daha önceki çalışmada PEG 3000 ve PEG 1500 temelli poliüretanların özellikleri biyomalzeme hazırlanması için uygun bulunmuştur. Daha önceki çalışmada BD/PEG+HY oranı

50/50'dir. Bu çalışmada da bu iki poliolden poliüretan filmler, 40/60, 60/40 ve 70/30 BD/PEG+HY oranlarında hazırlanmıştır. Geçiş sıcaklığı ($T_{\text{geçiş}}$) olarak, polimerlerin erime noktaları göz önüne alınmıştır. Her bir polimerin erime noktası farklı olduğundan, örneklerin şekil hafıza performansları birbirleriyle karşılaştırabilmek için tek bir geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Bu sıcaklık, vücut sıcaklığı da dikkate alınarak 40°C olarak seçilmiştir. Sonuçların daha önceki çalışma sonuçları ile karşılaştırılabilmesi için, önceki çalışmalardaki geçiş sıcaklığı olan 65°C ile de testler yapılmıştır. Şekil sabitleme (programlama) aşamasında -5°C en düşük sıcaklık olduğu için, geçiş sıcaklığı 40°C olarak alınan testlerde $\Delta T=35^\circ\text{C}$, geçiş sıcaklığı 65°C olarak alınan testlerde $\Delta T=60^\circ\text{C}$ olmaktadır.

Sentezlenen polimerlerin şekil hafıza özelliğini ifade etmek için hesaplanan şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) oranları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Şekil hafıza testleri her örnek için 6 kere tekrarlanıp R_f ve R_r değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin ortalaması alınarak hesaplanan sonuçlar ve standart sapmaları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Deneysel bölümde belirtildiği üzere, sert bölge içeriği Sivakumar ve Nasar'ın [44] yapmış olduğu çalışmadaki gibi hesaplanmıştır.

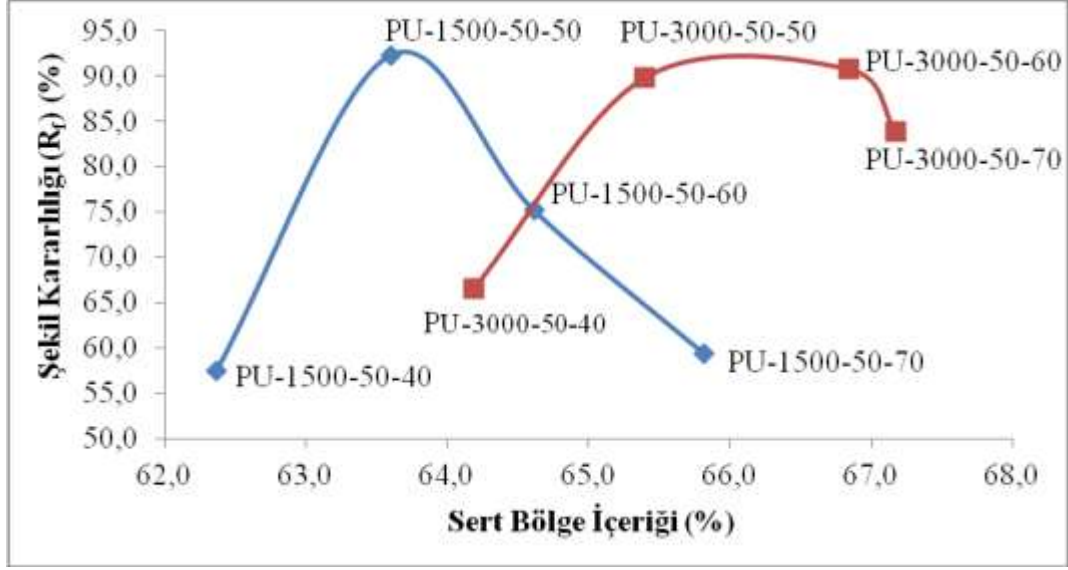
Çizelge 4.9: Poliüretan filmlerinin sert bölge içerikleri ve şekil hafıza özelliği parametreleri.

KOD	Sert bölge içeriği (%)	Şekil Kararlılığı (R_f) (%)		Şekil Hatırlama (R_r) (%)	
		$\Delta T=60$ °C	$\Delta T=35$ °C	$\Delta T=60$ °C	$\Delta T=35$ °C
PU-1500-50-40	62.4	57.5 ± 1.3	48.9 ± 1.5	100.0 ± 0	98.1 ± 0.7
PU-1500-50-50 ^{a,b}	63.6	89.8 ± 1.5	-	96.7 ± 0.8	-
PU-1500-50-60	64.6	75.2 ± 3.0	63.8 ± 1.4	88.3 ± 1.2	81.0 ± 1,9
PU-1500-50-70	65.8	59.4 ± 1.1	47.8 ± 2.5	88.6 ± 1.2	83.1 ± 1.6
PU-3000-50-40	64.2	66.5 ± 0.7	64.4 ± 0.9	100.0 ± 0	98.4 ± 0.7
PU-3000-50-50 ^{a,b}	65.4	92.3 ± 1.1	-	96.3 ± 0.8	-
PU-3000-50-60	66.8	90.7 ± 0.6	87.2 ± 0.4	90.1 ± 0,8	88.5 ± 1.0
PU-3000-50-70	67.2	85.6 ± 3.2	72.2 ± 1.6	91.7 ± 0,9	88.8 ± 0.3

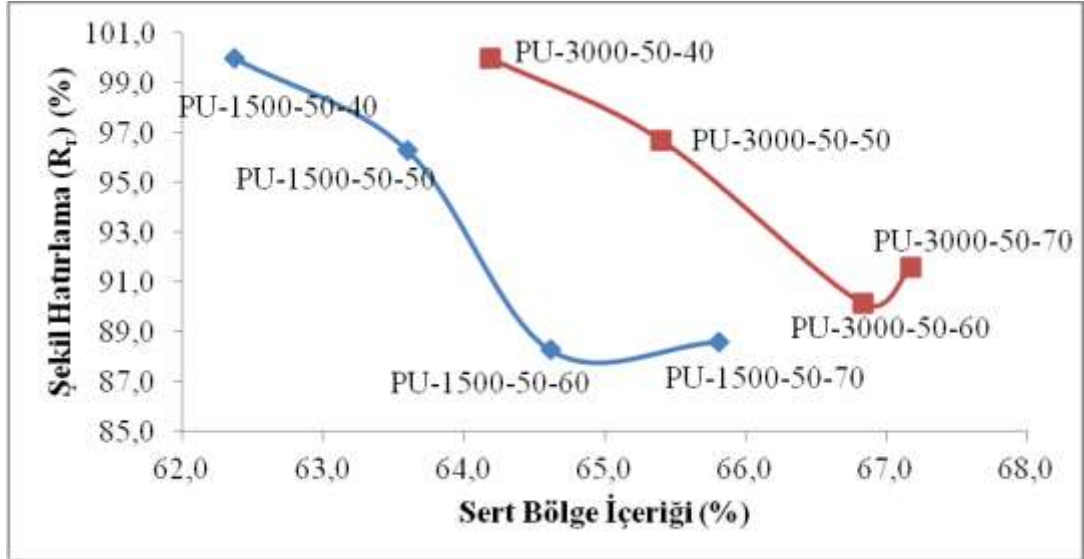
a: [13] numaralı kaynaktan alınmıştır.

b: $\Delta T=35$ °C soğutma hızı için veri yoktur.

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi, aynı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak sentezlenen polimerler için sert bölge içeriği ile R_r ve R_f değerleri arasında lineer bir değişim meydana gelmemiştir. $\Delta T=60$ °C için veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.11 ve 4.12’deki grafikler elde edilir. Şekil hatırlama oranlarının %64.6 sert bölge içeriğinde en düşük olduğu görülmektedir. 40/60 BD/(PEG+HY) oranında ise, şekil hatırlama oranı en yüksek seviyededir. Bu polimerler, aynı PEG kullanılarak sentezlenen polimerler arasında en düşük sert bölge içeriğine sahip olanlardır. Ancak bu polimerlerin, şekil kararlılığı oranlarına bakıldığında, serinin en düşük şekil kararlılığı oranlarına sahip oldukları görülür. Bu durum polimerlerin geçici şeklinin tam olarak kazandırılmadığını ve elde edilen şekil hatırlama oranlarının da bu sebeple yüksek çıktığını gösterir. Her iki şekil hafıza parametresi için PEG 1500 ve PEG 3000 poliollerini kullanılarak sentezlenen polimerlerde benzer eğilimde grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.12: Şekil kararlılığı ve sert bölge içeriği.



Şekil 4.13: Şekil hatırlama oranı ve sert bölge içeriği.

Tüm şekil hafıza sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, çalışmada sentezlenen polimerler arasında, en iyi şekil hafıza özelliği gösteren numunenin PU-3000-50-60 kodlu numune olduğu görülmüştür. Bu numunenin diğerlerinden farklı olarak yüksek kristaliniteye sahip olması, kristalinitenin şekil hafıza özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, örnekler arasında en düşük R_f değeri gösteren PU-1500-50-40 kodlu numunenin diğer numunelerden daha düşük oranda sert bölge içerdiği görülmektedir. Yapıda sert bölge içeriğinin düşük olmasının şekil kararlılığını olumsuz etkilediği bu sonuçla ortaya konmaktadır. Lee vça. yaptıkları

çalışmada sert bölge içeriğinin yüksek veya düşük olmasının şekil hafıza özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini bildirmişleridir [25].

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, PU-1500-50-40 ve PU-3000-50-40 kodlu numunelerde en yüksek R_f değerinin görülmesi bu numunelerin yüksek kristalinite oranlarına sahip olmaları ile ilişkilendirilebilir. Yapıda sert bölge içeriğinin daha az olması şekil kararlılığını olumsuz etkilemiş, ancak geniş yer kaplayan PEG zincirleri şekil hatırlama performansını olumlu yönde etkilemiştir.

Bir diğer göze çarpan değişim ise DMA verilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları ile yapılan kıyaslamada elde edilmiştir. Buna göre, DMA verilerinde nispeten yüksek oranda çapraz bağ yoğunluğu içeren PU-3000-50-60 ve PU-3000-50-70 kodlu numuneler, diğer numunelere oranla daha iyi şekil hafıza özellikleri göstermişlerdir. Yine bu numunelerin FT-IR spektrumlarında görülen, hidrojen bağlı üretan bölgelerine ait piklerin varlığı yüksek şekil hafıza performansının göstergesidir. Chun vça., yapıdaki sert kısımların birbirlerini hidrojen bağlanmaları ve dipol-dipol etkileşimleri ile etkilediğini, yapıdaki diğer unsur olan yumuşak kısımların ise serbest hareket ederek, malzemenin deforme edilmiş halinin korunmasını sağladığını ileri sürmüşlerdir [11]. Sert kısımlardaki moleküller arası etkileşimlerin artması ile yumuşak ve sert kısımlar arası faz ayrımı artarak şekil hafıza özellikleri gelişir.

Bilindiği üzere, programlama aşamasında uygulanan soğutma hızının şekil hafıza özelliklerini doğrudan etkiler [45, 19, 13]. Çalışmada soğutma hızının etkisi, iki farklı geçiş sıcaklığı ($\Delta T=60$ ve $\Delta T=35$) kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.9'da verilen sonuçlara göre, yüksek soğutma hızında ($\Delta T = 60$ °C) yapılan şekil hafıza testlerinin şekil hafıza performansı daha yüksektir. Bu durumun sebebi, soğutma hızının yükselmesi ile kristalin bölgelerde polimer zincirinin oryantasyonunun hızlanmasıdır. Yüksek soğutma hızı şekil hafıza parametrelerini olumlu yönde etkilese de, şekil hafıza testlerinin daha düşük geçiş sıcaklığında (40°C) yapılması ile elde edilen sonuçlar uygulamaya daha yakındır. Çünkü biyomalzeme olarak kullanılacak şekil hafıza özellikli polimerlerin vücut sıcaklığında aktive edileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, polietilen glikol (PEG), hint yağı (HY), hegzametilen diizosiyanat (HDI) ve 1,4-bütandiol (BD) kullanılarak tek adımlı kütle polimerizasyonu ile poliüretan filmler sentezlenmiştir.

Sentezlenen PU filmlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, özellikle PU-3000-50-60 ve PU-3000-50-70 kodlu numunelerin yapısında hidrojen bağlı bölgelerin fazlalığına işaret eden pikler görülmüştür. Bu durum bu malzemelerin şekil hafıza performanslarını, özellikle şekil kararlılığına olumlu yönde etkilemiştir.

XRD sonuçlarından, yüksek molekül ağırlıklı PEG kullanılarak hazırlanan PU filmleri, daha yüksek kristalinite oranına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum PEG'in yarı kristalin bir malzeme olması ve molekül ağırlığı arttıkça kristalinite oranının artması ile ilişkilendirilmiştir. Öte yandan, PU filmlerin yapılarında sert bölge içeriğinin artması ile kristalinite oranının azaldığı belirlenmiştir. DSC verilerinden elde edilen kristalinite sonuçları ise, XRD ile elde edilen kristalinite sonuçları ile benzer eğilimdedir.

DSC sonuçlarından, BD/(PEG+HY) oranı aynı olan polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasının T_m 'de artışa neden olduğu belirlenmiştir. PEG'in ortalama molekül ağırlığı sabit iken BD/(PEG+HY) oranı artırıldığında ise, sistematik bir değişim gözlenememiştir. Genel olarak, PEG 1500 kullanılarak sentezlenen poliüretanların T_m değerleri vücut sıcaklığının altında olması, biyomedikal uygulamalar açısından bu polimerlere dezavantaj sağlamaktadır.

DSC sonuçlarından, PU filmlerin sentezinde kullanılan PEG'in molekül ağırlığının artması ile birlikte T_g değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum PEG'in uzun zincirli yapısı ile açıklanmıştır. DMA verilerinden elde edilen T_g değerleri de benzer eğilimdedir. Öte yandan, PEG 3000 kullanılarak sentezlenen PU filmlerde, BD/(PEG+HY) değerinin artırılması, T_g değerini yükseltmiştir. Bu durum yapıya ilave olan kısa zincirli BD moleküllerinin zincir hareketliliğini zorlaştırması ile açıklanmıştır. PEG 1500 kullanılarak hazırlanan PU filmlerde ise T_g değerlerinde

sistematik bir değişim görülmemiştir. Sentezlenen tüm polimerlerin T_g değerlerinin vücut sıcaklığının altında olması biyomalzeme olarak kullanıma uygun olduklarını göstermiştir.

Şekil hafıza performansı üzerinde önemli etkisi bulunan, çapraz bağ yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) değerleri, hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlanmanın etkisini inceleyebilmek için iki farklı yöntem ile belirlenmiştir. İlk yöntem olan, polimerin farklı çözücülerde gösterdiği şişme miktarına bağlı olarak yapıdaki kimyasal çapraz bağlanmanın belirlendiği, Flory-Rehner yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucu, aynı molekül ağırlığında PEG kullanılarak sentezlenen polimerlerde, BD/PEG+HY oranı arttıkça v_c değeri artmış ve M_c değeri ise azalmıştır. Bu sonuç, polimer yapısındaki kısa zincirli moleküllerin oranının artması sonucu, iki çapraz bağın birbirine yaklaşması ve arada kalan zincirin molekül ağırlığının azalmasıyla açıklanabilir. Aynı BD/PEG+HY oranında hazırlanan polimerlerde ise, yüksek molekül ağırlıklı PEG kullanımı v_c değerlerini azaltmış ve M_c değerleri arttırmıştır. DMA verilerinden elde v_c ve M_c değerlerine bakıldığında, sonuçların daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bu sonuç, bu yöntemde hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağların etkisinin bir arada incelenmesi olarak açıklanabilir. Genel olarak PEG molekül ağırlığı arttırıldığında v_c değerlerinin düşmesi beklenmektedir. Ancak çalışmada beklenenin aksine elde edilen sonuç, yapıda kristlinitenin artması ile açıklanabilir. Kristalin bölgeler yapıda fiziksel çapraz bağ noktaları oluşturarak v_c değerini arttırmışlardır. Öte yandan, PU filmlerin BD/PEG+HY oranı azaldıkça, yapıdaki HY oranı artmasıyla birlikte, v_c 'nin de artması beklenmektedir. Ancak çalışmada elde edilen DMA verilerinden hesaplanan v_c değerleri bu durumun tersine artmaktadır. Bu sonuç, hint yağında bulunan alkil gruplarının plastikleştirici etkisiyle açıklanabilir. Bu etkiyle v_c ve M_c hesaplanmasında kullanılan E' değerinin düşmüş, M_c ise azalmıştır. DMA verilerinden elde edilen v_c değerlerinin beklenenin aksi sonuçlar vermesi, bu metodunun bu tür polimerlerde v_c ve M_c hesabı için uygun olmadığının göstergesidir.

PU filmlerin şişme testi sonuçlarından, aynı BD/PEG+HY oranında sentezlenen polimerlerde, yüksek PEG molekül ağırlığının, şişme oranlarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, BD/PEG+HY oranının arttırılması, çapraz bağ yoğunluğu arttığından PU filmlerin şişme oranı azalmıştır. Jel içeriği sonuçlarına göre, BD/PEG+HY oranının arttırılması ile jel içeriği artmış, yüksek molekül ağırlıklı

PEG kullanımı ile jel içeriği azalmıştır. Bu sonuçlar, Flory-Rehner yöntemi ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile de tutarlılık göstermektedir.

PU filmlerin temas açısı ve yüzey enerji sonuçları değerlendirildiğinde, BD/PEG+HY oranı azalması ve yüksek molekül ağırlıklı PEG kullanımı ile temas açısı değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum, PEG'in hidrofilik karakteri ile açıklanmıştır. Yüzey serbest enerjisi değerleri ise literatür verilerine uygun olarak temas açısı değerleri ile ters orantılıdır.

Polimer yapısındaki BD/PEG+HY oranının artması ile PU filmlerin yoğunlukları azalmış, sabit BD/PEG+HY oranında sentezlenen polimerlerde ise, yüksek molekül ağırlıklı PEG kullanımı polimerlerin yoğunluğunu azaltmıştır.

Tüm şekil hafıza sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, en yüksek R_f ve R_r değeri gösteren PU filmlerin, yüksek derecede hidrojen bağlı yapıya ve yüksek kristalinite oranlarına sahip oldukları görülmüştür. Şekil hatırlama oranının yumuşak bölge içeriğine, şekil kararlılığı oranının ise, sert bölge içeriğine bağlı olduğu ortaya konmuştur. PU filmlerin, şekil hafıza performansında etkili olan programlama aşamasındaki soğutma hızının etkisi incelendiğinde, yüksek soğutma hızında ($\Delta T = 60$ °C) hazırlanan örneklerin şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranlarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, PU filmlerin tüm özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, şekil hatırlama ve şekil hafıza oranları iyi olan PU-3000-50-60 kodlu numunenin, şekil hafıza özellikli malzeme üretimi için uygun olacağı söylenebilir. Bu malzemenin geçiş sıcaklığının vücut sıcaklığına yakın olması da biyomedikal uygulamalar açısından avantaj sağlayacaktır. Ayrıca bu polimerin yüzey temas açısı, polimer adsorpsiyonunda sınır temas açısı olarak kabul edilen 65° den düşük olduğu için vücut içi uygulamalarda sentezlenen polimerler arasında yüzeyinde daha az protein adsorplayacak polimerlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu da, biyomalzeme özelliği açısından bu polimer için pozitif bir sonuçtur.

Şekil hafıza testlerinden, sert bölge içeriğinin şekil hafıza özellikleri üzerinde etkili olduğu, ve polimer yapısına özel, optimum bir değerde olması gerektiği belirlenmiştir. İleriki çalışmalarda sert bölge içerikleri, PEG 1500 temelli PU'lar için %63-64 arasında, PEG 3000 temelli poliüretanlar için ise, %65-66 arasında olacak

şekilde hazırlanacak PU filmler için şekil hafıza performansları incelenerek, optimum sert bölge içeriği oranı belirlenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] **Gil, E.S., Hudson, S.A.** (2004). Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science*, 29, 1173-1222.
- [2] **Behl M., Lendlein A.** (2010). Overview of Shape-Memory Polymers. In Du S. Leng J. (Ed.), *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites*. Taylor & Francis.
- [3] **Lendlein A. ve Kelch S.** (2004). Shape-Memory effect. *Angewandte Chemie*. 41, 2034-2057.
- [4] **J., Hu.** (2010). Shape-memory polymer textile. In Du S. Leng J. (Ed.), *Shape-memory polymers and multifunctional composites*. Taylor & Francis.
- [5] **Xu J., Song J.** (2011). Thermal Responsive Shape Memory Polymers for Biomedical Applications. In Fazel R. (Ed.), *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*. Intech.
- [6] **Yang J.H., Chun B.C., Chung Y.C., Cho J.H.** (2003). Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment. *Polymer*, 44, 3251–3258.
- [7] **Yeganeh H., Hojati-Talemi P.** (2006). Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and polyethylene glycol, *Science Direct.*, 92, 480–489.
- [8] **Husken D., Feijen J., Gaymans R.J.** (2007). Hydrophilic segmented block copolymers based on poly(ethylene oxide) and monodisperse amide segments. *Journal of Polymer Science*, 45, 4522–4535.
- [9] **Lee B.S., Chun B.C., Chung Y.C., Sul K.I.** (2001). Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules*, 34, 6431-6437.
- [10] **S., Oprea.** (2001). The effect of chain extenders structure on properties of new polyurethane elastomers. *Polymer Bulletin*, 65, 753-766.
- [11] **Chun B.C., Cho T.K., Chung Y.C.** (2006). Enhanced mechanical and shape memory properties of polyurethane block copolymers chain-extended by ethylene diamine, 42, 3367-3373.
- [12] **S., Oprea.** (2011). Novel quinoline-based polyurethane elastomers. The effect of the hard segment structure in properties enhancement. *J Polym Res.*, 19, 9767.

- [13] **Bonfil, M.** (2012). Polietilen Glikol ve Hint Yağı Temelli Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul : İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] **Leng J., Lan X., Liu Y., Du S.** (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56, 1077–1135.
- [15] **Behl M., Lendlein A.** (2006). Actively moving polymers. *Soft Matter*, 3, 58–67.
- [16] **Vernon, L. B. ve Vernon, H. M.** (1941). *Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins*. US, Patent No: 2.234.993 tarih: 18.04.1941.
- [17] **Liu C., Qin H., Mather P. T.** (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 1543–1558.
- [18] **Lendlein A., Kelch S.** (2002). Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*. 41, 2034-2057.
- [19] **Lendlein A., Kelch S.** (2007). Shape-Memory Polymers, *Materials today*, 10, 20-28.
- [20] **Tang S.L.P., Stylios G. K.** (2006). An overview of smart technologies for clothing design and engineering. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 18, 108 - 128.
- [21] **Behl M., Lendlein A.** (2007). Shape-memory polymers. Volume:10, Number:4, ISSN:1369 7021.
- [22] **Lendlein A., Kelch S.** (2005). Shape-memory polymers as stimuli-sensitive implant materials. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*, 32, 105–116.
- [23] **Hu J., Zhu Y., Huang H., Lu J.** (2012). Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism,functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science*, 37, 1720– 1763.
- [24] **Jiang H.Y., Schmidt A.M.** (2010). The structural variety of shape memory polymers. In Du S. Leng J. (Ed.), *Shape-memory polymers and multifunctional composites*, Taylor & Francis.
- [25] **Lee B. S., Chun B. C., Chung Y. C., Sul K. I., Cho J. W.** (2001). Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules*, 34, 6431-6437.
- [26] **Chen S.J., Hu J.L., Liu Y.Q., Liem H.M., Zhu Y., Liu Y.J.** (2007). Effect of SSL and HSC on morphology and properties of PHA based SMPU synthesized by bulk polymerization method. *Journal of Polymer Science*, 45, 444-454.
- [27] **Mondal S., Hu J. L.** (2007). Studies of shape memory property on thermoplastic segmented polyurethanes: influence of PEG 3400. *Journal of Elastomers and Plastics*, 39, 81-91.
- [28] **Url-1** http://www.mhi.co.jp/nrdc/english/fundamental/polymer/page_07.html., alındığı tarih: 28.12.2012.

- [29] Liu Y., Leng J. (2010). Applications of shape-memory polymer in aerospace. In Du S. Leng J. (Ed.), *Shape-memory polymers and multifunctional composites*, Taylor & Francis.
- [30] Corcuera M.A., Rueda L., Fernandez d'Arlas B., Arbelaiz A., Marieta C., Mondragon I., Eceiza A. (2010). Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. Elsevier, 95, 2175-2184.
- [31] Cheetham N.W.H. ve Tao L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36, 277-284.
- [32] Singh T.J., Bhat S.V. (2003). Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: (PEG)_xLiClO₄. *Bulletin Material Science*, 26, 707-714.
- [33] Yu T.L., Lin T.L., Tsai Y.M., Liu W.J. (1999). Morphology of polyurethanes with triol monomer crosslinked on hard segments. *Journal of Polymer Science*, 37, 2673–2681.
- [34] Doseva V., Shenkov S., Vasilev S., Baranovsky V.Y. (2004). Synthesis and properties of water soluble polyurethanes based on poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3651-3658.
- [35] Ahmad M., Luo J., Xu B., Purnawali H., King P.J., Chalker P.R., Fu Y., Huang W., Mirafteb M. (2011). Synthesis and characterization of polyurethane-based shape memory polymers for tailored Tg around body temperature for medical applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 592-602.
- [36] Waterlot V., Couturier D., Waterlot C. (2011). Structure and Physical Properties in Crosslinked Polyurethanes, 119, 1742–1751.
- [37] Vogler, E. A. (1999). Water and the Acute Biological Response to Surfaces. *J. Biomat. Sci. Polym. Ed*, 10, 1015.
- [38] Beugeling T. (1979). The interaction of polymer surfaces with blood. *Journal of Polymer Science*, 66, 419.
- [39] E.A., Vogler. (2012). Protein adsorption in three dimensions. *Biomaterials*, 33, 1201-1237.
- [40] Macocinschi D., Filip D., Vlad S. (2010). Surface and Mechanical Properties of Some New Biopolyurethane Composites. *Polymer Composites*, 31, 1956–1964.
- [41] Lee S.H., Kim J.W., Kim B.K. (2004). Shape memory polyurethanes having crosslinks in soft and hard segments. *Smart Materials and Structures*, 13, 1345–1350.
- [42] Zhu Y., Hua J., Yeung K. (2009). Effect of soft segment crystallization and hard segment physical crosslink on shape memory function in antibacterial segmented polyurethane ionomers. *Acta Biomaterialia*, 5, 3346–3357.
- [43] Li, F., Larock, R. C. (2003). New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers shape memory effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1533-1543.

- [44] Sivakumar C., Nasar S.A. (2011). Shape-Memory Polyurethanes Minimally Crosslinked with Hydroxyl-Terminated AB2-Type Hyperbranched Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 725–734.
- [45] Zhu Y., Hua J., Yeung K. (2009). Effect of soft segment crystallization and hard segment physical crosslink on shape memory function in antibacterial segmented polyurethane ionomers. *Acta Biomaterialia*, 5, 3346–3357.
- [46] Corcuera M.A., Rueda L., Fernandez d'Arlas B., Arbelaiz A., Marieta C., Mondragon I., Eceiza A. (2011). Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 3677-3685.

EKLER

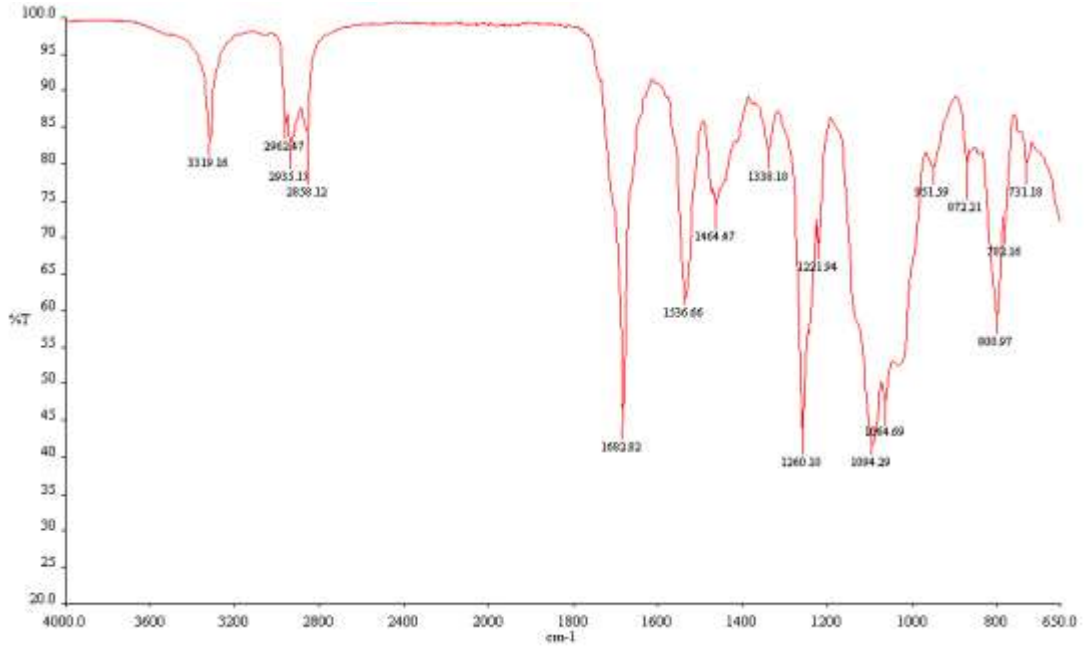
EK A : FT-IR spektrumları.

EK B : DSC eğrileri.

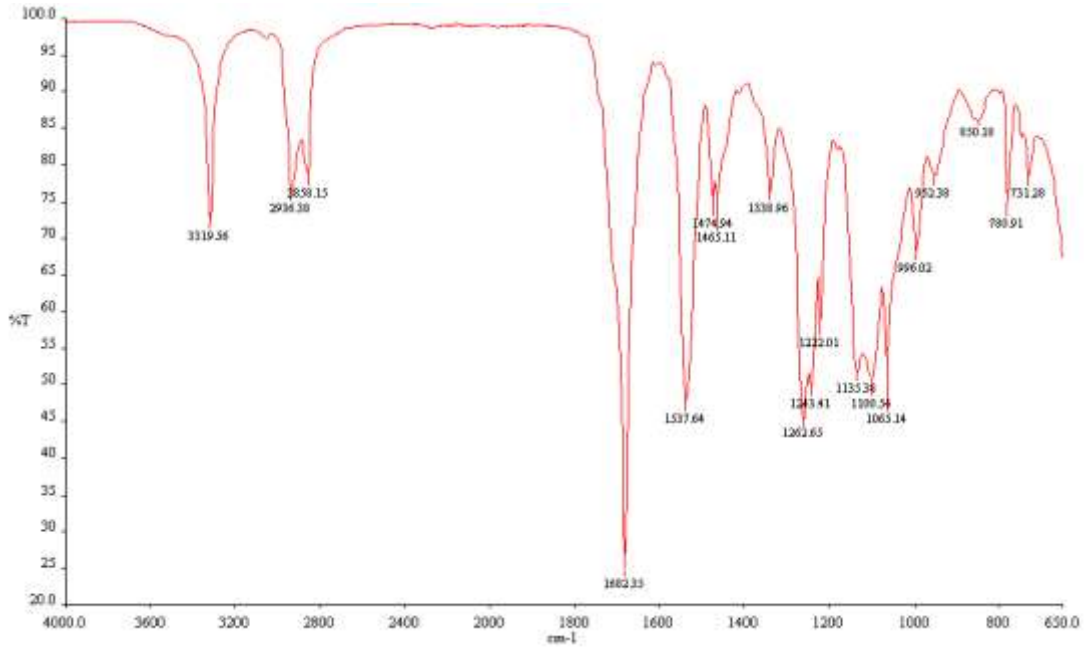
EK C : DMA eğrileri.

EK D : XRD eğrileri.

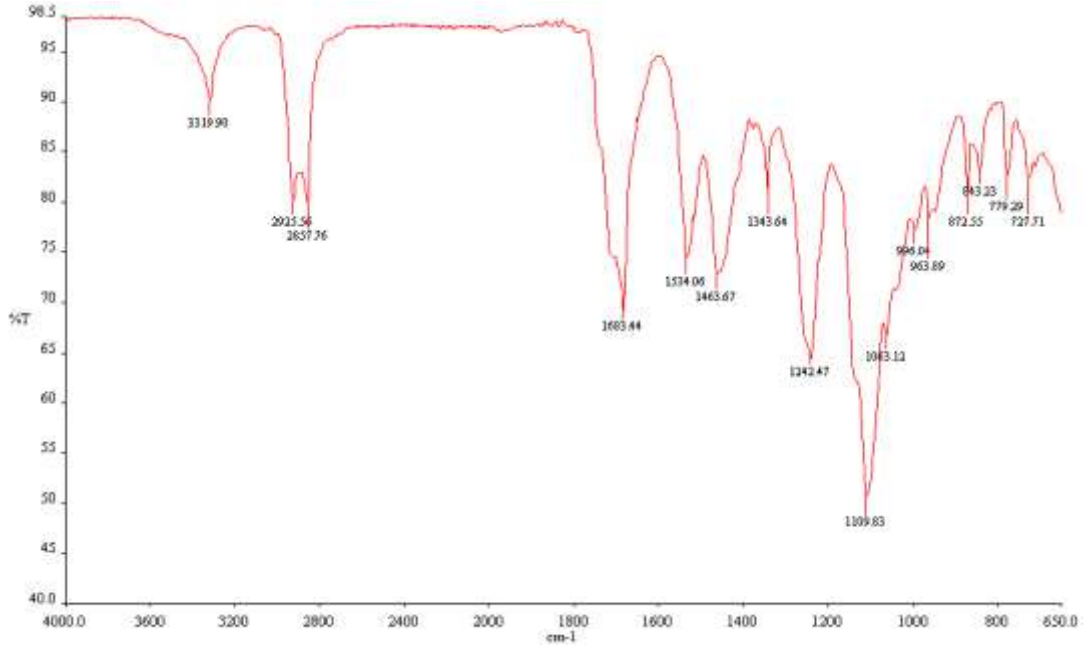
EK A



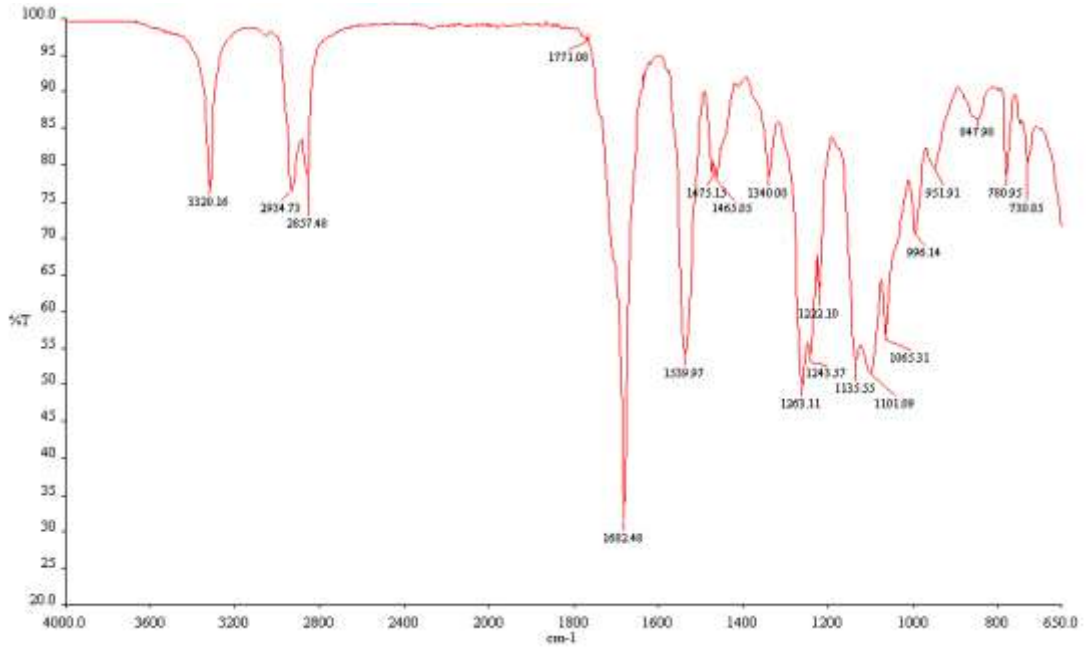
Şekil A.1 : PU-1500-50-40 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



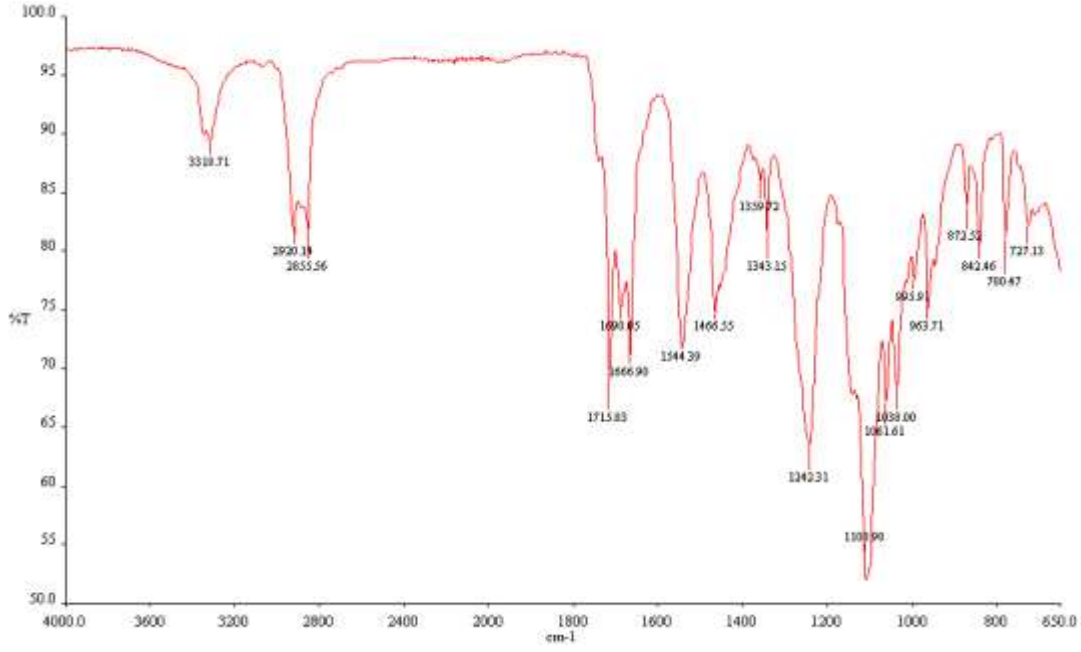
Şekil A.2 : PU-1500-50-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



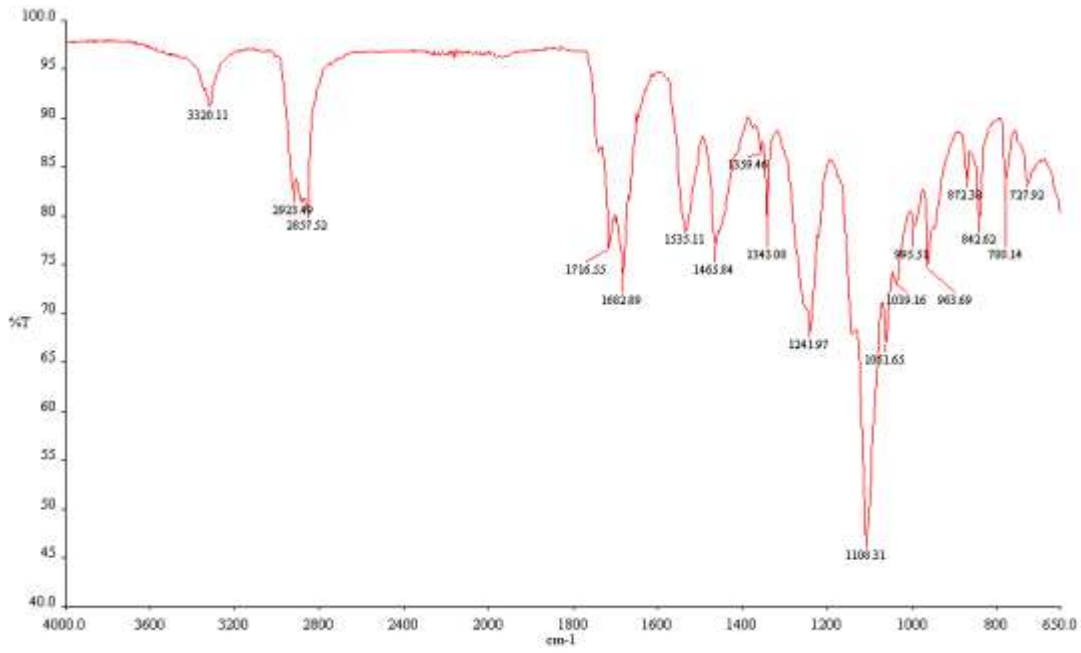
Şekil A.3 : PU-1500-50-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



Şekil A.4 : PU-3000-50-40 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

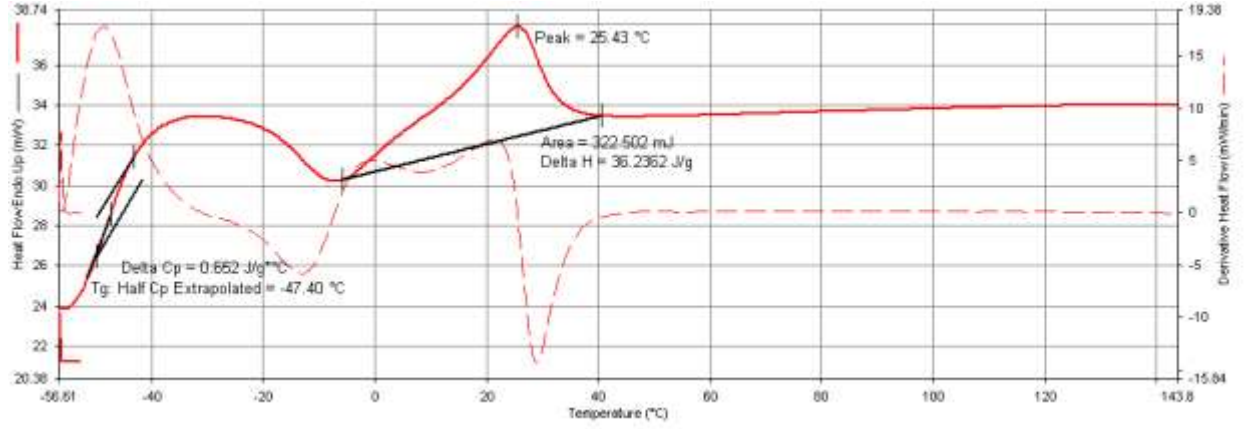


Şekil A.5 : PU-3000-50-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

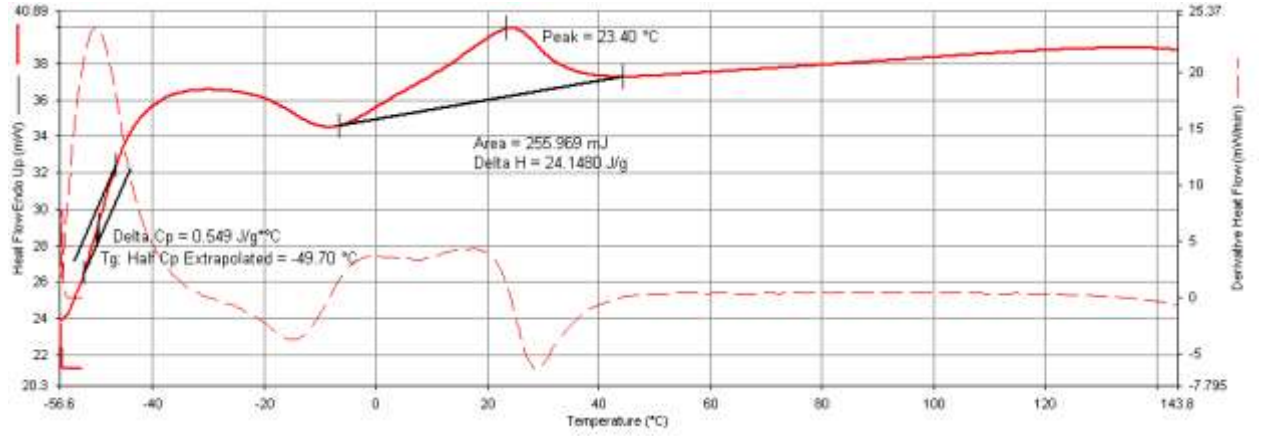


Şekil A.6 : PU-3000-50-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

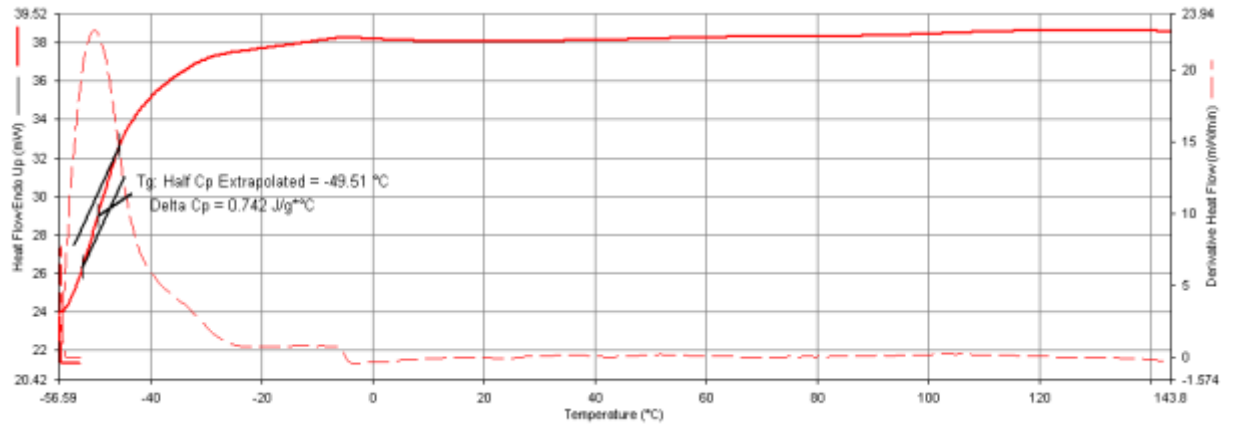
EK B



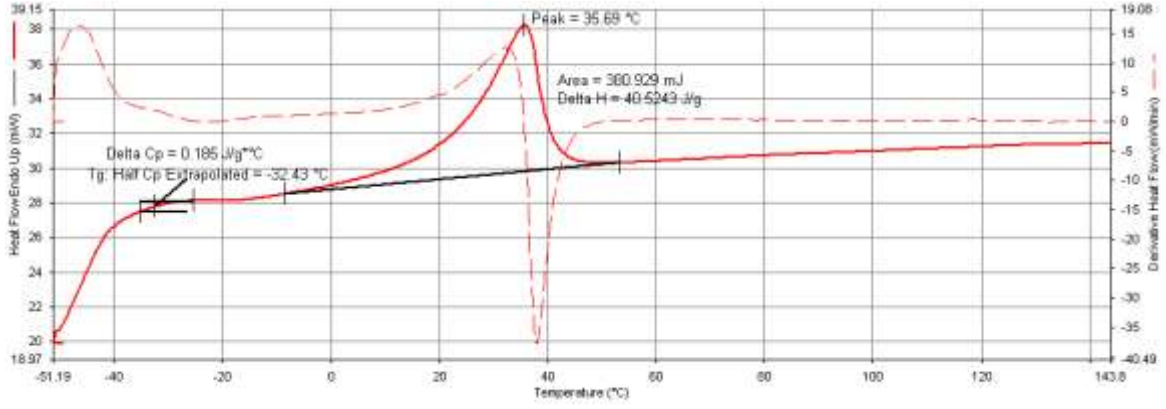
Şekil B.1 : PU-1500-50-40 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



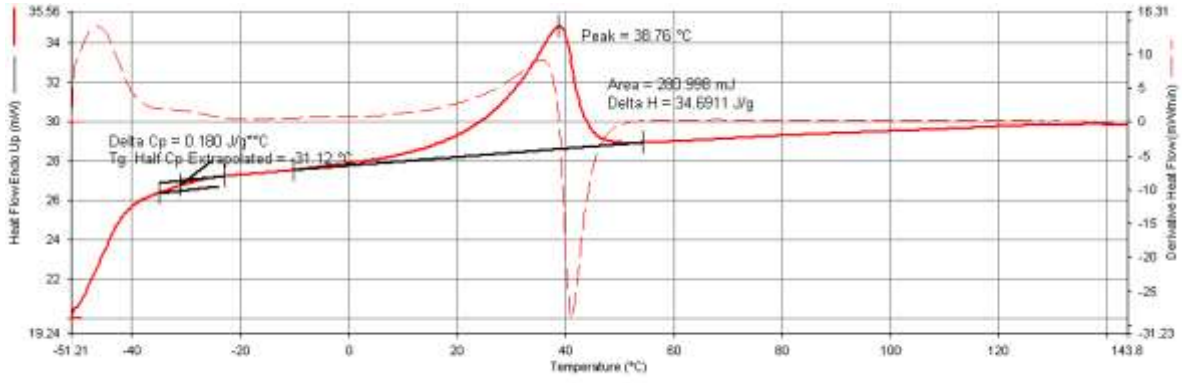
Şekil B.2 : PU-1500-50-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



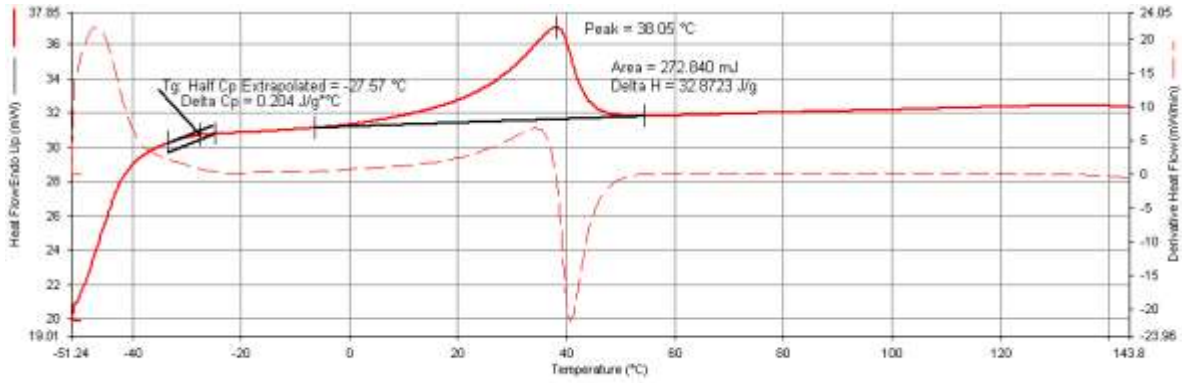
Şekil B.3 : PU-1500-50-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



Şekil B.4 : PU-3000-50-40 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

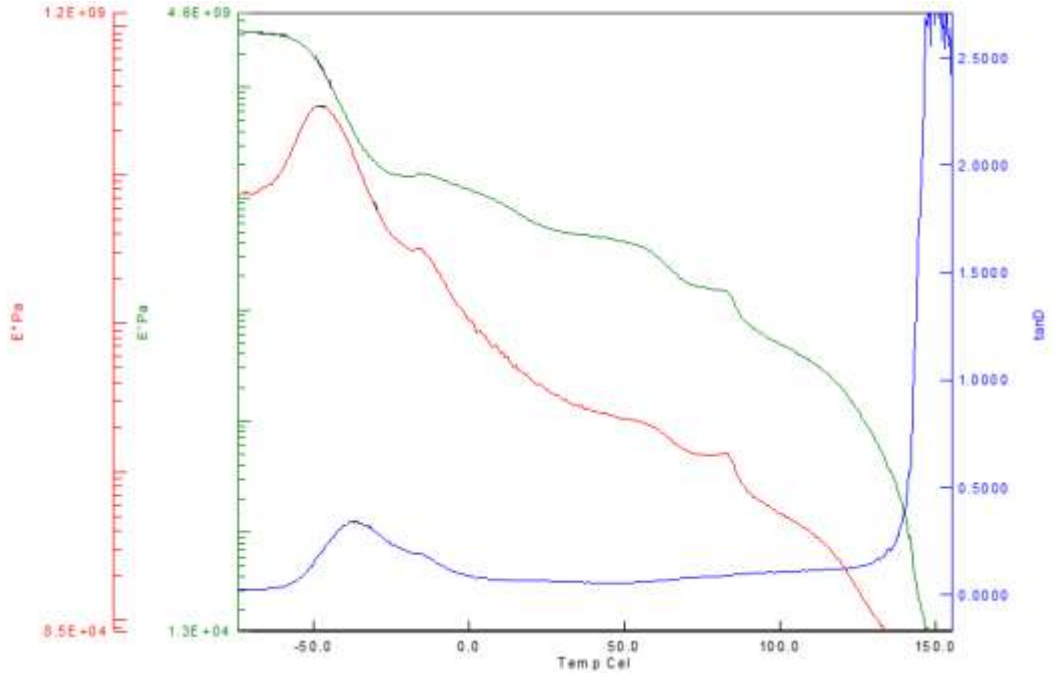


Şekil B.5 : PU-3000-50-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

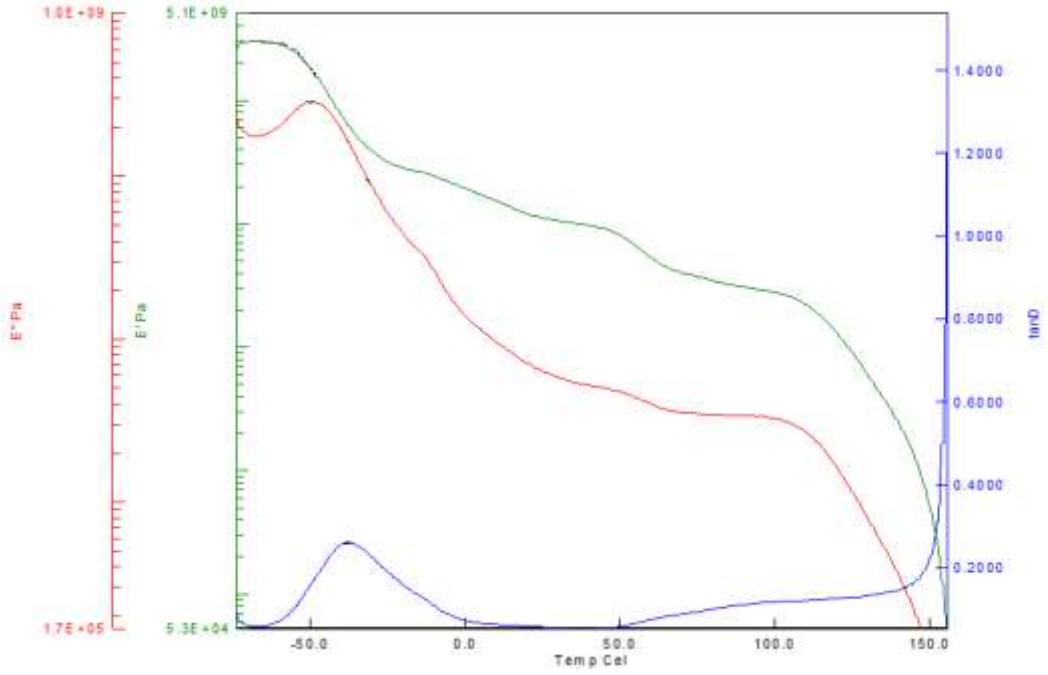


Şekil B.6 : PU-3000-50-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

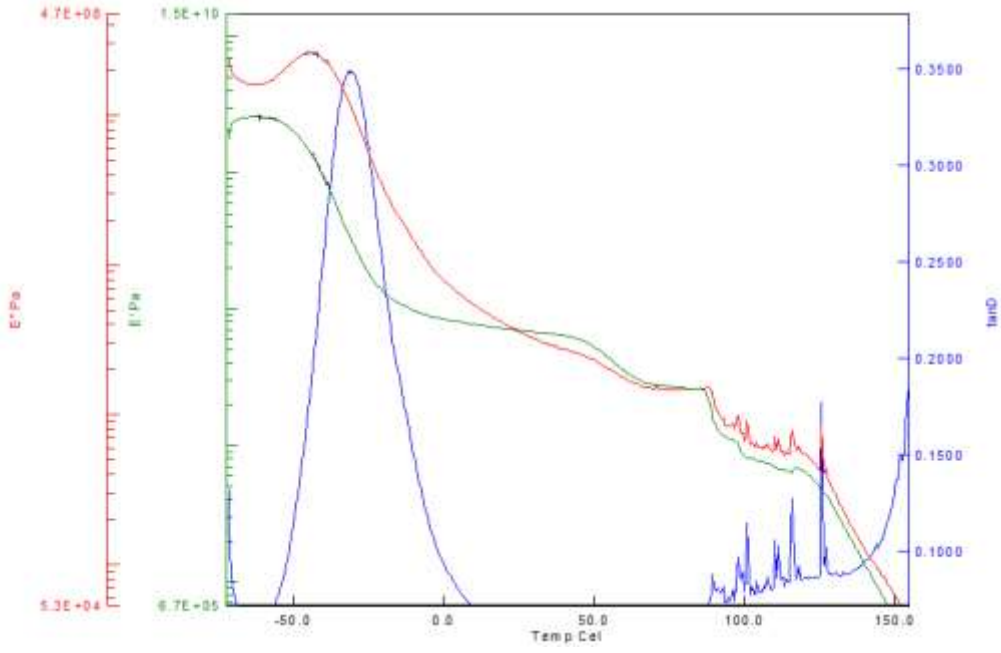
EK C



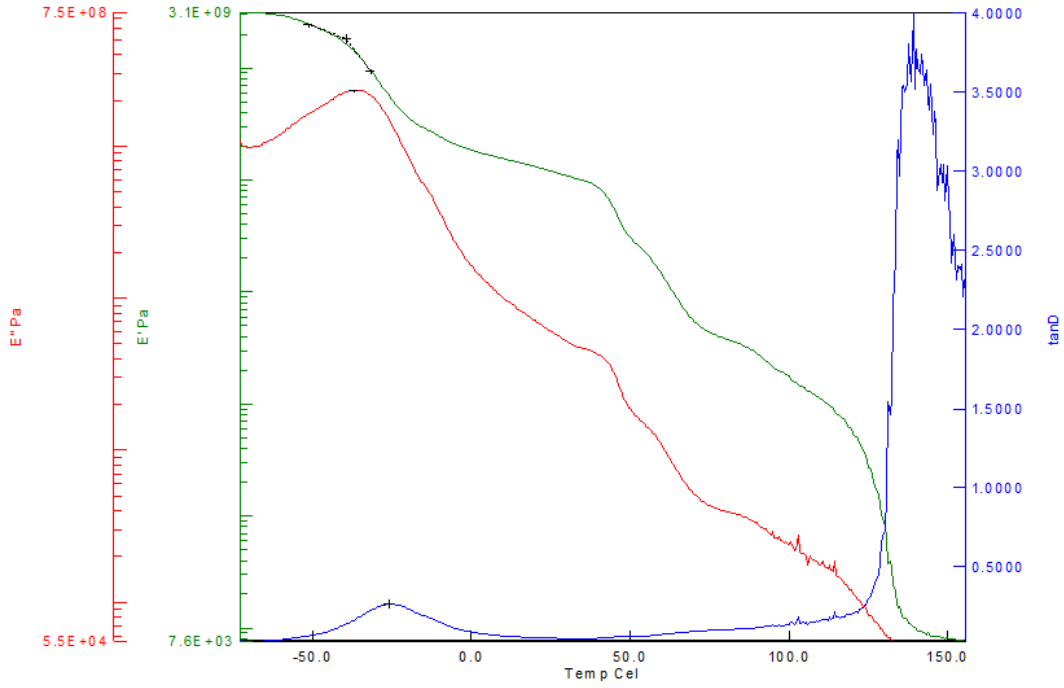
Şekil C.1 : PU-1500-50-40 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



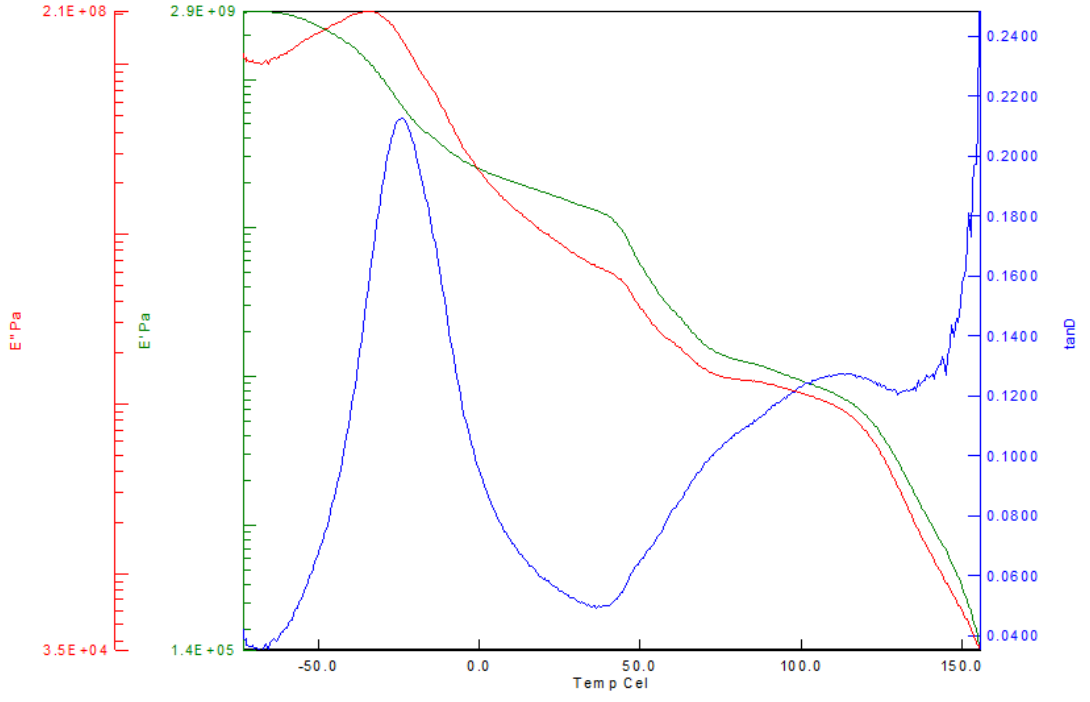
Şekil C.2 : PU-1500-50-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



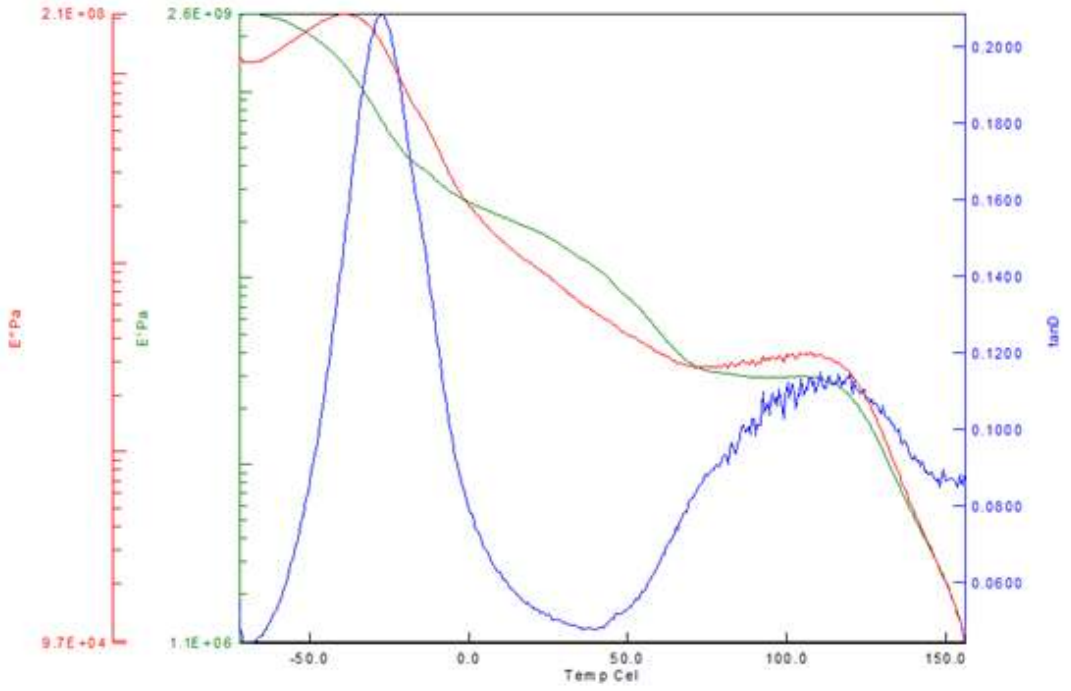
Şekil C.3 : PU-1500-50-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği



Şekil C.4 : PU-3000-50-40 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

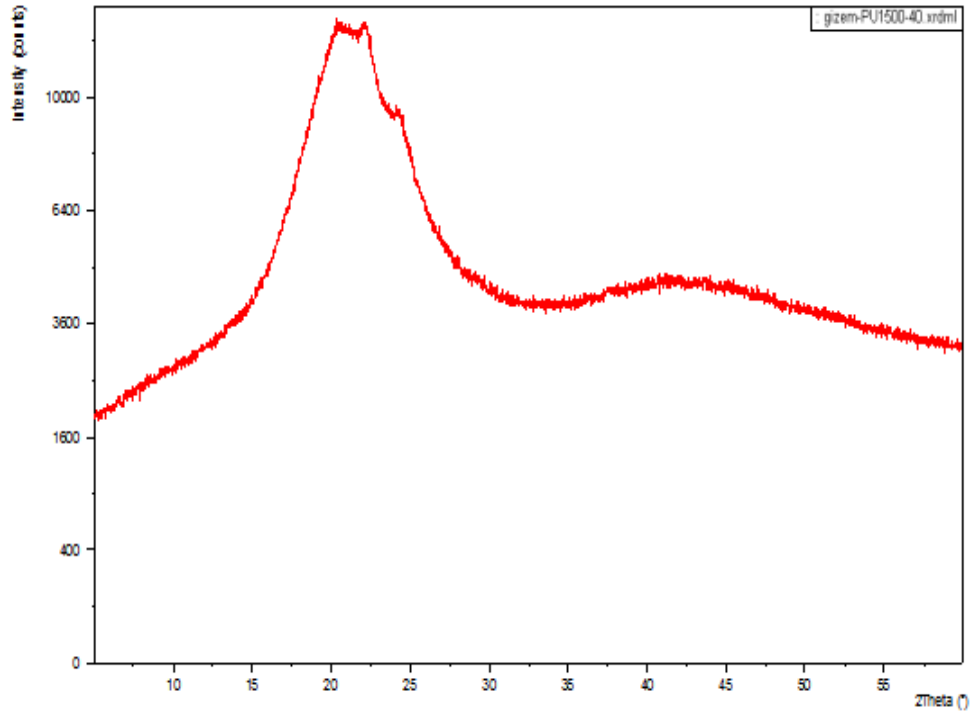


Şekil C.5 : PU-3000-50-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

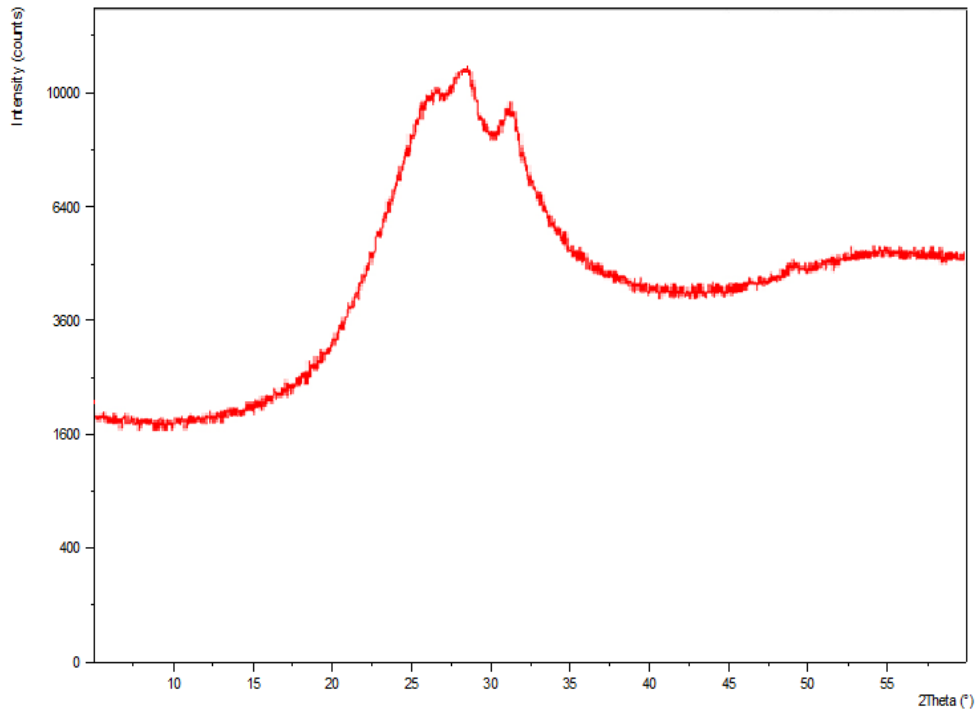


Şekil C.6 : PU-3000-50-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

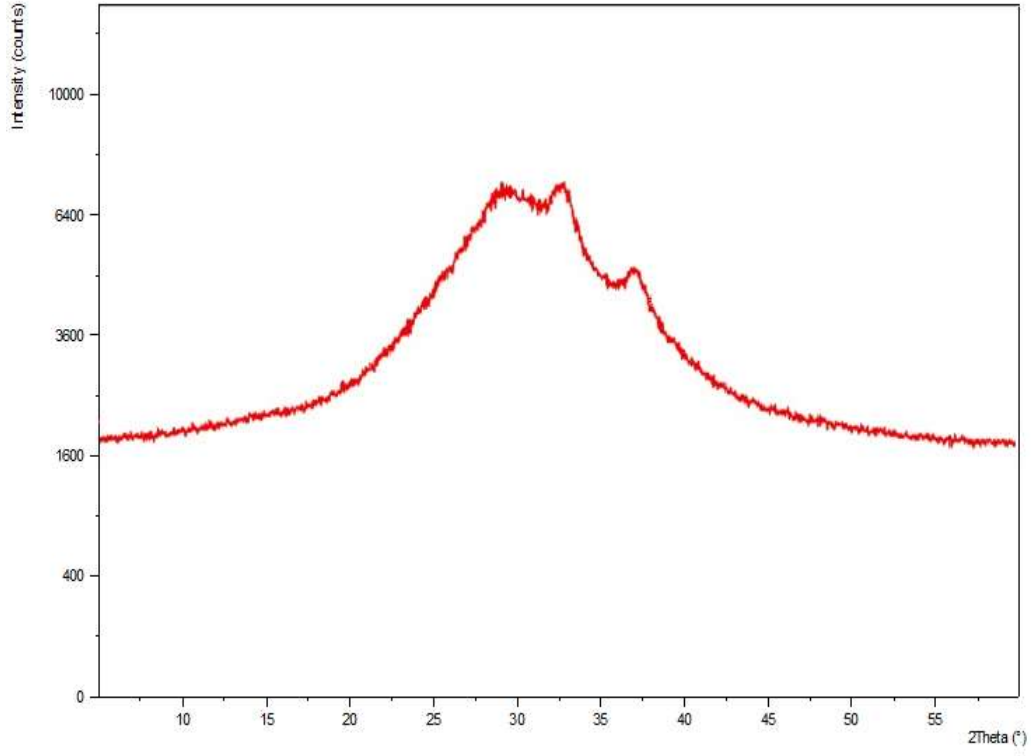
EK D



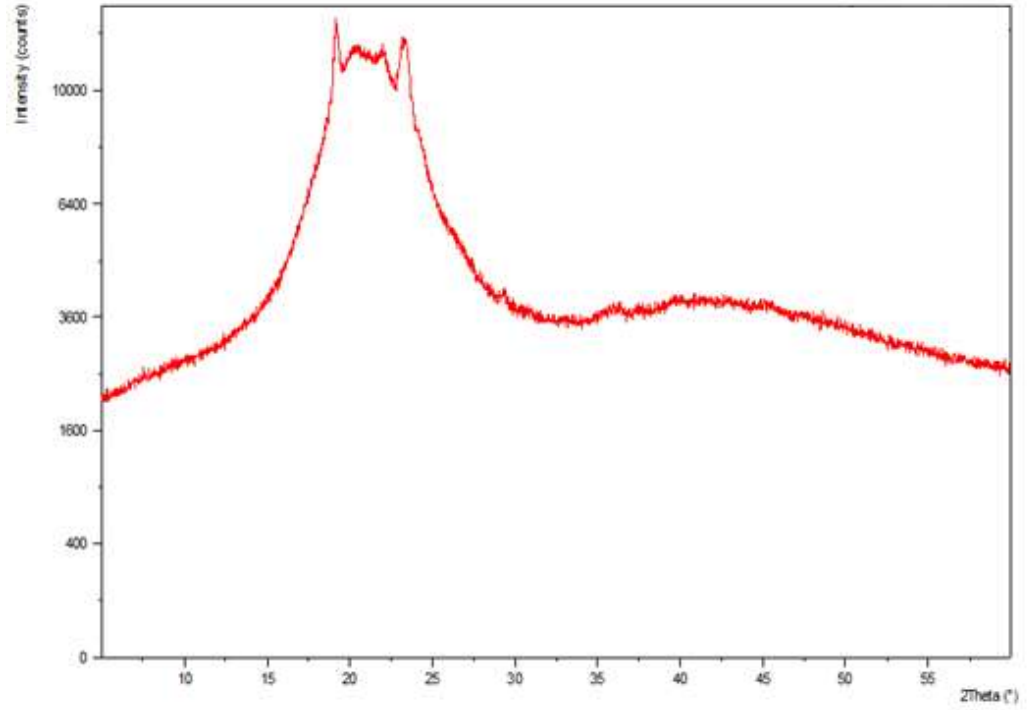
Şekil D.1 : PU-1500-50-40 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



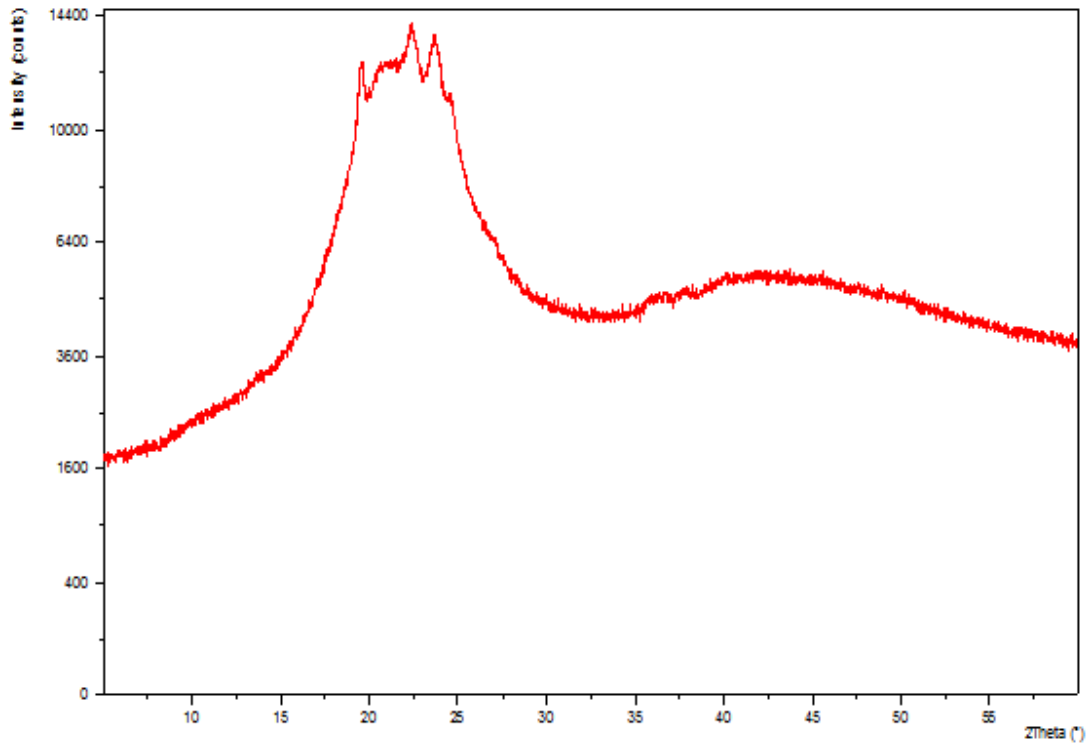
Şekil D.2 : PU-1500-50-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



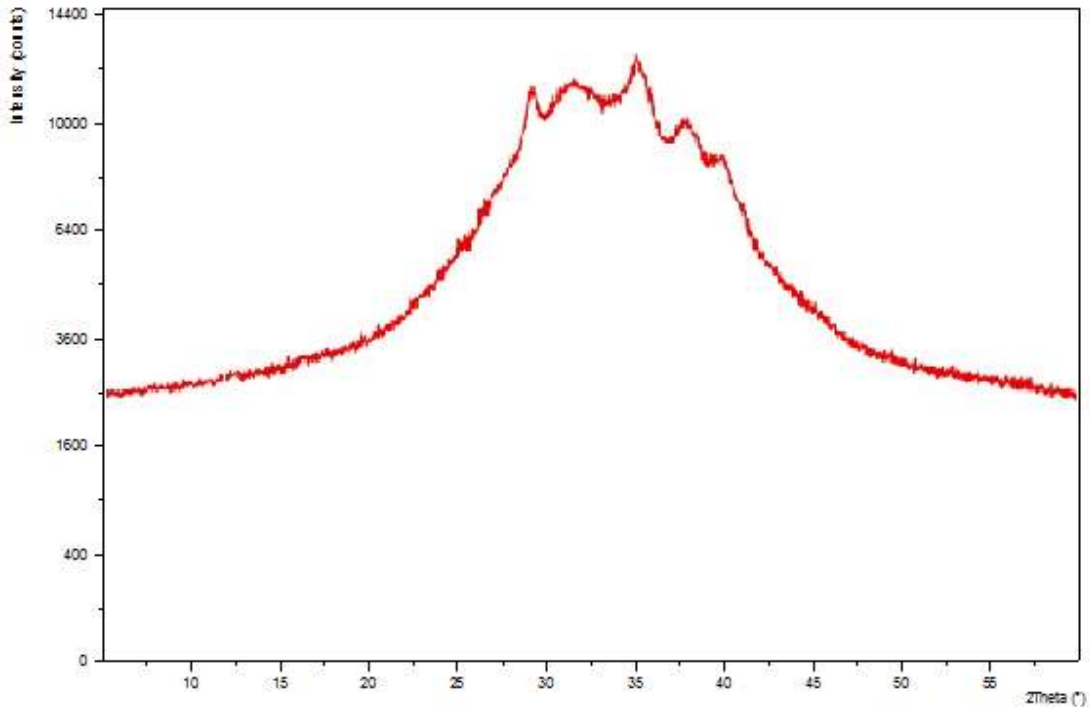
Şekil D.3 : PU-1500-50-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil D.4 : PU-3000-50-40 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil D.5 : PU-3000-50-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil C.6 : PU-3000-50-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ece Gizem Çakmak

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara / 1989

Adres: Eyüp / İstanbul / Türkiye

E-Posta: egizemcakmak@gmail.com

Lisans: İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR / SUNUMLAR

- Çakmak E.G., Dalgakıran D. ve Güner F.S., 2012, Poliüretan yapısının şekil hafıza özelliklerine etkisinin belirlenmesi, *Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eylül 5-8, Çanakkale, Türkiye