

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİNT YAĞI TEMELLİ POLİÜRETAN HİDROJEL
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. H. Burcu MUTLU**

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Kimya Mühendisliği**

OCAK 2008

**HİNT YAĞI TEMELLİ POLİÜRETAN HİDROJEL
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. H. Burcu MUTLU
(506051013)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Ocak 2008**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. F. Seniha GÜNER (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü)**

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca fikirleri ve önerileri ile bana destek ve yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu'na başta olmak üzere, güveni, bilgi ve deneyimiyle bana destek ve rehber olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. F. Seniha Güner' e, bana çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Başar Yıldız'a, Tuna Çalış'a ve Işık Yavuz'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2007

H. Burcu MUTLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Poliüretan	3
2.1.1 Hammaddeler	4
2.1.1.1 İzosiyanatlar	4
2.1.1.2 Polioller	4
2.1.1.3 Zincir Uzatıcılar ve Çapraz Bağlayıcılar	5
2.1.1.4 Katalizör	6
2.2 Poliüretanların Uygulama Alanları	6
2.3 Hidrojel	6
2.4 Poliüretan Hidrojeller	8
2.4.1. Hidrojellerin Kullanım Alanları	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	10
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	10
3.2 Polimer Sentezi	10
3.2.1 Reaksiyon Karışımının Hazırlanması	12
3.2.2 Poliüretan Sentezi	12
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	13
3.3.1 Fourier Transform Infra Red Spektrometresi (FT-IR)	13
3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	13
3.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ve Kauçuk Elastikliği Metodu	13
3.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)	14
3.3.5 Temas Açısı Ölçümü	14
3.3.6 Polimerlerin Yoğunluklarının Ölçülmesi	14
3.3.7 Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi	14
3.3.8 Jel İçeriğinin Ölçülmesi	15
3.3.9 İki Çapraz Bağ Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) ve Çapraz Bağlanma Yoğunluğunun (ν_c)' nin Hesaplanması	15

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	18
4.1 Poliüretan Sentezi	18
4.2 Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi	19
4.2.1 FT-IR	19
4.2.2 İki Çapraz Bağ Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) ve Çapraz Bağlanma Yoğunluğunun (ν_c)' nin Hesaplanması	21
4.2.3 Poliüretanların Jel İçeriğinin Hesaplanması	25
4.2.4 Poliüretanların Yoğunluklarının Hesaplanması	25
4.2.5 DSC Analizi	26
4.2.6 TGA Analizi	28
4.2.7 DMA	29
4.2.8 Temas Açısı Ölçülmesi	35
4.2.9 Şişme Oranının İncelenmesi	35
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
EKLER	44
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR

HDI	: Hekza metilen diizosiyanat
PU	: Poliüretan
FT-IR	: Fourier transform- infrared spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik analiz
DMA	: Dinamik mekanik analiz
HY	: Hint yağı
BDO	: 1,4 bütandiol
TEA	: Trietilamin
PEO	: Polietilen oksit
DBTDL	: Dibütildin-dilaurat
TDI	: Toluen 2,4-diizosiyanat
MDI	: Metilen diizosiyanat
PEG	: Polietilen glikol
WC	: Katalizörlü
NC	: Katalizörsüz

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Polietilen glikolün kimyasal özellikleri.....	10
Tablo 3.2. Hint yağının özellikleri.....	10
Tablo 3.3. Hegzametilen diizosiyanatın kimyasal özellikleri.....	11
Tablo 4.1. Üretilen PU' ların kodları.....	19
Tablo 4.2. PU' ların M_c ve v_c değerleri.....	24
Tablo 4.3. Kauçuk elastikliği metodu ile M_c ve v_c değerleri.....	24
Tablo 4.4. PU' ları T_g ve T_m değerleri.....	27
Tablo 4.5. PU' ların TGA sonuçları.....	28
Tablo 4.6. DMA datalarından hesaplanan T_g değerleri.....	34
Tablo 4.7. PU' ların temas açısı değerleri.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1 : Risinoleik asit.....	2
Şekil 2.1 : Poliüretanın yumuşak ve sert segmentleri.....	4
Şekil 2.2 : (a) Trimetanol propan, (b) Glikol, (c) Diamin.....	5
Şekil 2.3 : Bir hidrojinin çapraz bağ yapısının şematik gösterimi.....	8
Şekil 3.1 : (a) Polietilen glikol, (b) Hint yağı' nin kimyasal yapıları.....	10
Şekil 3.2 : Hegzametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	11
Şekil 3.3 : (a) 1,4 Bütandiol, (b) Trietilamin' in Kimyasal Yapıları.....	11
Şekil 3.4 : DBTDL' nin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 3.5 : Deney düzeneği.....	12
Şekil 3.6 : Yoğunluk ölçüm kolonu.....	14
Şekil 3.7 : Jel içeriği ölçüm düzeneği.....	15
Şekil 4.1 : (a) PEG ile, (b) HY ile PU sentez reaksiyonu.....	18
Şekil 4.2 : HY temelli PU' nın FT-IR Spektrumu.....	20
Şekil 4.3 : PEG temelli PU' nın FT-IR Spektrumu.....	20
Şekil 4.4 : Polimerlerin Q-δ grafiği.....	22
Şekil 4.5 : Katalizör varlığında sentezlenen polimerlerin M_c ve v_c grafiği.....	23
Şekil 4.6 : Katalizör kullanmadan sentezlenen polimerlerin M_c ve v_c grafiği....	23
Şekil 4.7 : Katalizör varlığında sentezlenen polimerlerin kauçuk elastikliği metodu ile belirlenen M_c ve v_c değerlerinin grafiği.....	24
Şekil 4.8 : Katalizör kullanmadan sentezlenen polimerlerin kauçuk elastikliği metodu ile belirlenen M_c ve v_c değerlerinin grafiği.....	25
Şekil 4.9 : Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin jel içeriği değerlerinin grafiği.....	25
Şekil 4.10 : Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin yoğunluk değerlerinin grafiği.....	26
Şekil 4.11 : PEG temelli PU' ın DSC termogramı.....	26
Şekil 4.12 : HY temelli PU' ın DSC termogramı.....	27
Şekil 4.13 : Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin DSC dataları ile belirlenen T_g değerlerinin grafiği.....	28
Şekil 4.14 : Katalizör varlığında sentezlenen PU' ların termal grafikleri.....	29
Şekil 4.15 : Katalizör kullanılmadan sentezlenen PU' ların termal grafikleri.....	29
Şekil 4.16 : Katalizörsüz hazırlanan PU' ların depolama modüllerinin (E') grafiği.....	31
Şekil 4.17 : Katalizörlü hazırlanan PU' ların depolama modüllerinin (E') grafiği.....	31
Şekil 4.18 : Katalizörsüz hazırlanan PU' ların kayıp modüllerinin (E'') grafiği.....	32
Şekil 4.19 : Katalizörlü hazırlanan PU' ların kayıp modüllerinin (E'') grafiği.....	32
Şekil 4.20 : Katalizörsüz hazırlanan PU' ların $\tan \delta$ piklerinin sıcaklık ile değişim grafiği.....	33
Şekil 4.21 : Katalizörlü hazırlanan PU' ların $\tan \delta$ piklerinin sıcaklık ile değişim grafiği.....	33

Şekil 4.22	: Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin DMA dataları ile belirlenen T_g değerlerinin grafiği.....	34
Şekil 4.23	: Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin şişme oranlarının grafiği.....	36
Şekil A1	: PU0NC' nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil A2	: PU30NC' nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil A3	: PU30WC' nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil A4	: PU50NC' nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil A5	: PU50WC' nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil A6	: PU60NC' nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil A7	: PU60WC' nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil A8	: PU70NC' nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil A9	: PU70WC' nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil A10	: PU90NC' nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil A11	: PU90WC' nin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil A12	: PU100NC' nin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil A13	: Katalizörsüz polimerlerin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil A14	: Katalizörlü polimerlerin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil B1	: PU0NC' nin DSC termogramı.....	51
Şekil B2	: PU30NC' nin DSC termogramı.....	51
Şekil B3	: PU30WC' nin DSC termogramı.....	52
Şekil B4	: PU50NC' nin DSC termogramı.....	52
Şekil B5	: PU50WC' nin DSC termogramı.....	53
Şekil B6	: PU60NC' nin DSC termogramı.....	53
Şekil B7	: PU60WC' nin DSC termogramı.....	54
Şekil B8	: PU70NC' nin DSC termogramı.....	54
Şekil B9	: PU70WC' nin DSC termogramı.....	55
Şekil B10	: PU90NC' nin DSC termogramı.....	55
Şekil B11	: PU90WC' nin DSC termogramı.....	56
Şekil B12	: PU100NC' nin DSC termogramı.....	56
Şekil C1	: PU0NC' nin TGA termogramı.....	57
Şekil C2	: PU0WC' nin TGA termogramı.....	57
Şekil C3	: PU30NC' nin TGA termogramı.....	58
Şekil C4	: PU30WC' nin TGA termogramı.....	58
Şekil C5	: PU50NC' nin TGA termogramı.....	59
Şekil C6	: PU50WC' nin TGA termogramı.....	59
Şekil C7	: PU60NC' nin TGA termogramı.....	60
Şekil C8	: PU60WC' nin TGA termogramı.....	60
Şekil C9	: PU70NC' nin TGA termogramı.....	61
Şekil C10	: PU70WC' nin TGA termogramı.....	61
Şekil C11	: PU90NC' nin TGA termogramı.....	62
Şekil C12	: PU90WC' nin TGA termogramı.....	62
Şekil C13	: PU100NC' nin TGA termogramı.....	63
Şekil C14	: PU100WC' nin TGA termogramı.....	63
Şekil D1	: PU0WC' nin DMA grafiği.....	64
Şekil D2	: PU30NC' nin DMA grafiği.....	64
Şekil D3	: PU30WC' nin DMA grafiği.....	64
Şekil D4	: PU50NC' nin DMA grafiği.....	64
Şekil D5	: PU50WC' nin DMA grafiği.....	64
Şekil D6	: PU60NC' nin DMA grafiği.....	65

Şekil D7	: PU60WC' nin DMA grafiği	65
Şekil D8	: PU70NC' nin DMA grafiği.....	65
Şekil D9	: PU70WC' nin DMA grafiği	65
Şekil D10	: PU90NC' nin DMA grafiği.....	65
Şekil D11	: PU90WC' nin DMA grafiği	65
Şekil D12	: PU100NC' nin DMA grafiği.....	66
Şekil D13	: PU100WC' nin DMA grafiği.....	66

SEMBOL LİSTESİ

M_c	: İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı
V_P	: Polimerin şişmiş durumdaki hacim fraksiyonu
Q	: Denge şişme derecesi
v_c	: Çapraz bağlanma yoğunluğu
δ	: Çözünürlük parametresi
v_s	: Çözücünün molar hacmi
δ_s	: Çözücünün çözünürlük parametresi
δ_P	: Polimerin çözünürlük parametresi
x_{12}	: Polimer-çözücü arası etkileşim parametresi
d_s	: Çözücünün yoğunluğu
d_P	: Polimerin yoğunluğu
W_1	: Kuru polimerin ağırlığı
W_2	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W_P	: Polimerin kuru ağırlığı
W_S	: Dengedeki emilen çözücünün ağırlığı
m_0	: Polimerin başlangıç ağırlığı
m_t	: Ekstraksiyondan sonraki polimerin ağırlığı
θ	: Temas açısı
E'	: Depolama modülü
E''	: Kayıp modülü
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı

ÖZET

Poliüretanlar, darbe dayanımları, mükemmel kan uyumluluğu, çözücülere karşı göstermiş oldukları dirençler ve esnek olmaları nedeniyle biyomedikal, kaplama, otomotiv, tekstil gibi geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Üretimlerinde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip poliollerin ve diizosiyanatların kullanılması poliüretanların farklı özelliklere sahip olmasını sağlar. Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan reaktanlar genellikle petrol kaynaklıdır. Biyomedikal amaçlı kullanım alanlarında petrol kaynaklar yerine doğal kaynaklar tercih edilmektedir.

Bu çalışmada doğal kaynaklı poliol kullanarak poliüretan hidrojel sentezlemek ve karakterize etmek amaçlanmıştır. Hidrojeller, büyük bir bölümü su ihtiva eden (% 70-90) polimerik yapılardır. Aynı zamanda hidrojellerin yara örtü uygulamalarında ideal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Su absorplama yeteneklerinin yüksek olması, suyu ortamdan uzaklaştırmalarını sağlarken aynı zamanda iyileşme için gerekli olan nemli ortamın oluşturulmasını sağlarlar. Hidrojellerin yara yüzeyini serin tutabilme özelliğine sahip olduğu ve bununla birlikte acı hissini azalttığı da bilinmektedir.

Poliüretan hidrojeller tek adımlı kütle polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Diizosiyanat kaynağı olarak hegzametilen diizosiyanat (HDI), poliol kaynağı olarak hint yağı (HY) ve polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır. Polimer reaksiyonu, farklı HY / PEG oranlarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü reaksiyonda katalizör olarak dibutil-tin-dilaurat (DBTDL) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak trietilamin (TEA), zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BDO) kullanılmıştır. Sentezlenen hidrojellerin karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. Polimerlerin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlıkları ve çapraz bağlanma yoğunlukları iki farklı metod kullanarak hesaplanmıştır. Polimerlerin termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termo-Gravimetrik Analiz (TGA), mekanik özellikleri ise Dinamik Mekanik Analiz (DMA) kullanılarak belirlenmiştir. Hidrofil/hidrofob özelliklerini belirlemek için KSV CAM200 kontakt açıcı cihazı kullanılmıştır. Ayrıca Soxhlet ekstraksiyonu ile polimerlerin jel içerikleri belirlenmiş, su ile şişme oranları hesaplanmıştır.

SUMMARY

Polyurethanes have been used for various applications due to their flexibility, physical, mechanical properties and good biocompatibility. The main components of a polyurethane are a polyol and a polyisocyanates especially diisocyanates. Since polyols and diisocyanates have different physical and chemical properties, polymers have also very different properties depending on the type of monomer used in their synthesis. Mostly petroleum resources are used for polyurethane synthesis. But in biomedical applications natural resources are preferred instead of petroleum ones.

In this study, polyurethane hydrogel was prepared from natural polyols as an alternative of petroleum based polyols. As is known, hydrogel dressings contain a large proportion of water-often more than 70 to 90 per cent. Also they have many of the characteristics of an ideal dressing. They can removed excess water with their high water absorption properties at the same time it provides the moisture medium for healing. They can cool the surface of the wound and this is said to be the cause of reduction in pain.

Polyurethane hydrogels were obtained by one-shot bulk polymerization method. Hexamethylene diisocyanate (HDI) was used as diisocyanate resource and polyol resources were castor oil and polyethylene glycol. Catalyzed and uncatalyzed polymer reactions were carried out. Dibutyl-tin-dilaurate was used as catalyst. Polyurethane reactions were controlled by FTIR spectroscopy. Molecular weight between two crosslinks' and crosslink density' s of polyurethanes were calculated by two different methods. Thermal properties were determined by DSC and TGA. Mechanical properties were determined by DMA. Furthermore, gel contents' of polymers were designated with Soxhlet extraction, also their swelling ratios with water were calculated.

1. GİRİŞ

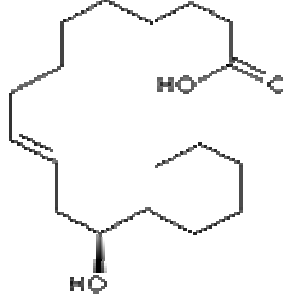
Poliüretanlar uygun fiziksel, mekanik özellikleri ve iyi biyouyumlulukları sebebiyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler [1]. Suda şişebilen ve çözünmeyen polimerik malzemeler (hidrojeller) biyomedikal uygulamalarda geniş oranda artan ilgiyle karşı karşıyadırlar. Doğal yumuşak dokulara benzerlikleri hidrojelleri, doku mühendisliğinde yapı iskeletleri/matrisler açısından cazip kılmaktadır.

Poliüretanlar, reaktanların uygun seçimi ile hidrofilik yapılar haline getirilebilirler. Bu genellikle hidrofilik yumuşak yapıların ilave edilmesi ile olur, polietilen oksitler (PEO) gibi [2]. Bunlar suda çözünen moleküllerden elde edilen, genellikle kovalent bağlı, 3 boyutlu, çözünmeyen, ağ yapılardır. Zincirler arasındaki boşluklar çözeltilerin difüzyonuna elverişlidir ve bu boşluklar çapraz bağlanmış moleküllerin derecesi ile kontrol edilebilmektedirler. Genellikle kan, vücut sıvısı ve dokularla temasında çok iyi biyouyumluluk göstermektedirler. Bu nedenle polimerik hidrojeller, tıbbi malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, acıyı ferahlatma, sızıntıları absorplama, mikroorganizmalara karşı koruma, iyi geçirgenlik gibi özelliklerinden dolayı bandajlarda, yanık yara kaplamalarında kullanılmak için önerilmektedirler [3].

Bu yapıların şişmiş durumları zayıf mukavemet gösterirler. Öte yandan, mekanik özellikler, hidrojellere kuvvetli polimerik ağ yapıları ilave edilerek geliştirilebilmektedir, örneğin poliüretan blok kopolimerleri. Poliüretan hidrojeller hidrofiliktirler fakat suda çözünmezler, genellikle kimyasal olarak çapraz bağlanmış ağ yapıyı temsil etmektedirler [2].

Son yıllarda yenilenilebilir kaynaklardan elde edilen polimerler (selüloz, lignin, polisakkarit, protein, vs.), bitkisel yağ temelli malzemelerden elde edilenler gibi, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı ilgi odağı olmuştur. Bitkisel yağlar, yağ asitlerinin trigliseridleridir. Poliüretan sentezinde bu bileşiklerin, başlangıç malzemeleri olarak kullanılması için polioller şeklinde fonksiyonelize edilmeleri gereklidir. Bitkisel yağlar arasında hint yağı, düşük maliyetli olması, zehirli olmaması gibi sebeplerinden dolayı umut verici hammaddeler arasında sayılmaktadır.

Hintyağı, ana komponentinin bir hidroksiasit olmasından dolayı diğer bitkisel yağlardan farklılık göstermektedir. Hintyağını ayrıcalıklı kılan, % 87-90 oranında, 18 karbonlu, yapısında bir hidroksil grubu ve bir çift bağ bulunan risinoleik asit (cis-12-hidroksi-9-oktadesenoik asit) içermesidir (Şekil 1.1) [4]. Bu yapı yağın yüksek viskozite ve spesifik graviteye, alkollerde çözünebilirliğe ve optikçe aktifliğe sahip olmasına neden olmakta, poliüretan sentezlenmesinde herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duymadan direkt hammadde olarak kullanılmasını sağlamaktadır [1-5].



Şekil1.1: Risinoleik Asit

Bu çalışmada, yenilenebilir bir kaynak olan hint yağı ile polietilen glikol kullanılarak biyomalzeme olarak kullanılabilecek poliüretan hidrojel sentezi yapılmıştır. FT-IR ile yapı, DSC ve TGA kullanılarak polimerin termal davranışı, DMA ile mekanik özellikleri belirlenmiştir. Polimerlerin yüzey hidrofil / hidrofob özellikleri temas açısı ölçer kullanılarak ölçülmüştür. Polimerlerin, iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağlanma yoğunluğu (v_c) değerleri iki farklı yöntem kullanarak hesaplanmıştır. Ayrıca şişme değerleri, yoğunlukları ve jel içerikleri belirlenmiştir.

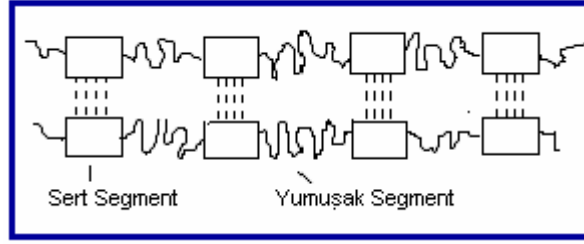
2. TEORİ

2.1. Poliüretan

Poliüretanlar, yapılarında üretan grupları içeren kopolimerlerdir. Genel olarak bir diol grubu ile bir diizosiyanat grubunun katılma polimerizasyonu ile ardarda birleşmesinden oluşurlar. Monomer olarak dioller ve diizosiyanatların kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürün lineer yapıdadır. Trioller ve triizosiyanatların kullanımında ise dallanmış ve çapraz bağlı yapılar oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle çabuk ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir [6].

Poliüretanlar, sentezlerinde kullanılan bileşenlerin yapıları veya kullanılan zincir uzatıcıların zincir uzunluğuna bağlı olarak çok farklı özelliklerde hazırlanabilirler. Üretimde kullanılan diizosiyanatın, diolün ve çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler, bu da ürünün özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, kullanılan diollerin molekül ağırlıkları ve dolayısı ile zincir uzunluklarındaki değişime bağlı olarak poliüretanın özellikleri de değişir.

Poliüretanlar, esnek ve sert kısımlardan meydana gelen blok kopolimerler olarak da düşünülebilir. Poliollerden oluşan yumuşak kısımlar poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar ise çapraz bağlanma oluşumunda etkilidir [7]. Sert üretan segmenti ile yumuşak poliöl segmenti arasında faz ayrımı mevcuttur. Bu da yapıda sert segment alanlarının yumuşak segment matrisi içinde dağılması sonucunda meydana gelir. Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri, büyük ölçüde yumuşak ve sert segmentlerin malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik, fiziksel özellikleri ve biyouyumluluğu değiştirilebilir [7,8]. Şekil 2.1.'de poliüretanın yumuşak ve sert segmentleri şematik olarak gösterilmektedir.



U:diizosiyanat

G=zincir uzatıcı

$\sim\sim\sim$ =poliol

Şekil 2.1: Poliüretanın Yumuşak ve Sert Segmentleri [7]

Eğer kullanılan diolün molekül ağırlığı düşük ise sert plastik, yüksek ise esnek elastomer ürünler elde edilir. Sert ve yumuşak segmentlerin birbirine dağılma derecesi önemlidir ve bu nedenle ortaya iki fazlı morfoloji çıkar. Bu özellik poliüretanları diğer elastomerlerden farklı kılar [9].

2.1.1. Hammaddeler

2.1.1.1. İzosiyanatlar

Poliüretan yapımında, toluen 2,4-diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca aromatik bir izosiyanat olan naftalin diizosiyanat ve alifatik bir izosiyanat olan heksametilen diizosiyanat (HDI)' da en çok kullanılan monomerlerdir. İzosiyanatlar, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ reaktif gruplarını içerir. Bu reaktif gruplar kendisi gibi birçok grupla reaksiyona girebilir. İzosiyanatların reaktiviteleri kimyasal yapılarına bağlıdır. Genellikle aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftirler [9].

2.1.1.2. Polioller

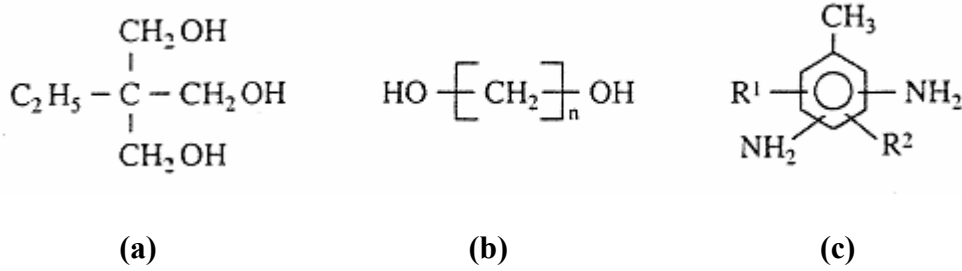
Poliüretanların üretiminde poliol olarak; polieterler, poliesterler ve ana zinciri hidrokarbon olan bileşikler kullanılır [9].

Poliester poliol kullanarak sentezlenen poliüretanlar, iyi fiziksel özellikler gösterirler. Bunun yanında polieter temelli poliüretanlar, poliester temellilerle karşılaştırıldığında daha yüksek hidroliz direnci gösterdikleri görülmüştür. Bunun yanında iyi şişme özelliklerine sahip bir poliüretan sentezlemek için, polietilen oksit kullanılabildiği belirlenmiştir [7].

2.1.1.3. Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar

Düşük molekül ağırlıklı reaktif polifonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile birlikte kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzaticılar olarak adlandırılırlar. Difonksiyonel yapılar özellikle zincir uzatıcı olarak, yüksek fonksiyonel yapılar da çapraz bağlayıcılar olarak adlandırılmaktadır.

Poliüretanın yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biri çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelmektedir. [10-14]. Değişik uygulamalar için çeşitli çapraz bağlayıcıların, farklı reaktif ve fonksiyonel yapılarına başvurulabilir, örneğin; gliserol, trimetanol propan, glikol ve diaminler [15]. Şekil 2.2.'de bu çapraz bağlayıcıların yapıları görülmektedir.



Şekil 2.2: (a) Trimetanol Propan, (b) Glikol, (c) Diamin

Poliüretanın yapısını etkileyen diğer bir parametre de zincir uzatıcının yapısıdır. Poliüretan sentezinde zincir uzatıcı olarak düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler kullanılır. Poliüretan zincir uzaticılar iki sınıfa ayrılmaktadır:

- a) Aromatik diol veya diamin
- b) Alifatik diol veya diamin

Zincir uzatıcı kullanılmadan yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olmaktadır. Genel olarak alifatik zincir uzatıcıların kullanımı, aromatik zincir uzatıcıların kullanımına göre daha yumuşak malzeme elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, zincir uzatıcılar hidrojen bağı yoğunluğunu ve molekül ağırlığını arttırmak için de kullanılmaktadırlar [15-17].

Ticari olarak kullanılan zincir uzatıcıların bazıları; 1,4 bütandiol, etilen diamin ve etilen glikoldür [7,18,19].

2.1.1. 4. Katalizör

Yüksek molekül ağırlıklı alkolün yapısındaki substütüye grubun boyutu arttığında poliüretan sentezinde reaksiyon hızı azalır. Bu da reaksiyonda katalizör ihtiyacını ortaya çıkarır. Organometalik bileşikler (Co-naftanat) izosiyanat grubunun reaksiyonunu ilerletmek için kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte üretan zinciri oluşumu reaksiyonu da en iyi organotin bileşikler (dibutiltin-dilaurat) tarafından ilerletilmektedir [7].

2.2. Poliüretanların Uygulama Alanları

Poliüretanlar, otomotiv sektöründen tıba kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi cihaz üretiminde kullanılmaktadırlar [20,21]. Mükemmel kan uyumu ve fiziksel özellikleri nedeniyle poliüretanlar, yara örtü malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar. Yara örtüsü, yara yüzeyinde su kaybını engelleyerek epidermal hücre göçünü kolaylaştırmaktadır [22]. Yarada epitel doku oluşum hızını arttırmanın yanı sıra yarayı mikroorganizmalardan da korumaktadır. Yara örtüsü kullanı sonucunda, yarada ağrı azalmakta ve estetik açıdan daha iyi bir görünüm elde edilmektedir.

Film, hidrojel, köpük gibi değişik şekillerde ve farklı su geçirgenliğine, şişme oranına, yapısal özelliklere sahip poliüretan üretimi mümkün olmaktadır [20-22].

2.3. Hidrojel

Jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı-sıvı arası özellik gösteren maddelerdir. Jel yapısının büyük bölümünü oluşturan sıvı kısım jelin yumuşak olmasını sağlarken, katı kısım sıvının akıp gitmesini önler ve yapının belli bir şekile sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı için adeta taşıyıcı bir kap vazifesi görmektedir [23].

Jellerin en iyi ve en eski tanımlamalarından birini Hermans [24] yapmıştır. Hermans'a göre bir sisteme jel adını verebilmek için sistemin şu üç özelliği göstermesi gereklidir:

- Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen disperse olmalı veya çözünmelidir.
- Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir.
- Disperse olmuş bileşen ve dispers ortamının her ikisi birden sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendilerine uzama hareketi yapmalıdır.

Daha sonraları ise Flory [25] yapısal özelliklerine dayanarak jelleri 2 gruba ayırmıştır:

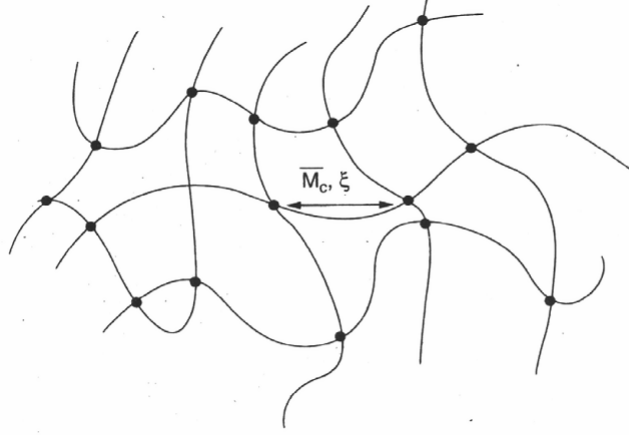
- 1) Fiziksel Jeller: Moleküllerin hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle biraraya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapılarıdır. Jelatin jelleri bu gruba örnek gösterilebilir.
- 2) Kimyasal Jeller: Birbirine çözünmez kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılarıdır. Örnek olarak vinil monomerlerinden elde edilen polimerik jeller verilebilir.

Kimyasal jeller hiçbir çözücünde çözünmez ve kimyasal ağ yapılarını bozmazlar. Ancak uygun bir çözücü içine konulduklarında ağ yapı şişer ve denge hacmine ulaşır. Suda şişen jellere “hidrojeller” denilmektedir.

Hidrojeller, üç boyutlu yapılarıdır ve temelde hidrofilik homopolimer veya kopolimerlerin suyla şişirilmesiyle oluşmaktadırlar. Kimyasal ve fiziksel jellerin çapraz bağlı olanları hiçbir çözücünde çözünmemektedirler. Çapraz bağlar ağ yapı ile fiziksel bütünlük sağlar. Bu, bilim dünyasında şişme davranışına bağımlı hidrojeller tasarlamaya olanak tanımaktadır. Şişen hidrojellerin yapı ve özelliklerini belirlemede en önemli parametreler şişme durumundaki polimer hacim fraksiyonu (v_p), iki çapraz bağ arasındaki polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığı (M_c)’ dır. Şişmiş jeldeki polimerin hacim fraksiyonu akışkanın miktarının bir ölçüsüdür, ve bu akışkan hidrojel yapısının birleşmesi ile oluşur: Formül 2.1’ de bu ifade gösterilmektedir.

$$v_p = \text{polimerin hacmi} / \text{şişen jelin hacmi} = V_p / V_{jel} = 1 / Q \quad (2.1)$$

ile hesaplanır ya da deneysel tekniklerin varyasyonu ile bulunur.



Şekil 2.3: Bir Hidrojelin Çapraz Bağ Yapısının Şematik Gösterimi

M_c çapraz bağlar (•) arasında polimer zincirin molekül ağırlığı ve ξ birbirine giren ağ boyutudur. Bu parametre denge şişme deneyleriyle belirlenebilir. Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı, kimyasal ve fiziksel birleşme noktaları arasındaki polimer zincirlerinin ortalama molekül ağırlığıdır. Bu değer jel içindeki çapraz bağlanmanın derecesine işaret eder ve X olarak hesaplanır (Formül 2.2).

$$X = M_0 / 2M_c \quad (2.2)$$

Burada M_0 polimer zinciri oluşturan tekrar ünitelerin molekül ağırlığıdır [26]. Hidrojeller, yüksek su içermeleri sebebiyle yüksek biyoyumluluk göstermektedirler. Özellikle biyomedikal ve eczacılığa ait cihazlar olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptirler [27]. Hidrojellerin diğer uygulama alanları da kontakt lensler, biyosensörler, dişçilik malzemeleri ve kontrollü ilaç salınımıdır. Hidrojellerin geçirgenliği ve davranışı, kuvvetli ağ yapısı, morfolojisi ve jeli oluşturan polimerin kimyasal yapısına bağlıdır [26].

2.4. Poliüretan Hidrojeller

Hidrofilik polieter segmentlerinin çapraz bağlı yapılar ile birleştirilmesinden oluşan ve suda şişebilen poliüretan ağ yapılarına ‘poliüretan hidrojeller’ denir [15]. Bu yapıları suda çözünmez yapan, kimyasal (iyonik veya kovalent) ve fiziksel çapraz bağlanmalar (zincirlerin birbirine dolanması veya birbiri içine geçmesi, kristal veya hidrojen bağı)’dır. Bu yapıların doğal dokulara benzemelerinin ve biyoyumlu olmalarının sebepleri, yüksek su içermeleri ve kauçuk yapıda olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı biyomedikal ve farmostatik alanda geniş bir kullanım sahasına sahiptirler [28].

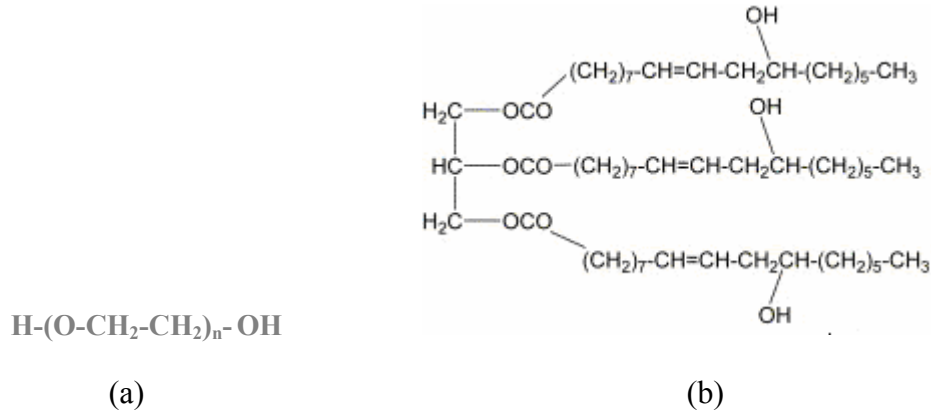
2.4.1. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, dış çevre değişikliklerinde farklı davranış özelliklerine sahiptirler. pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, şişirme ajanının yapısı ve elektromanyetik radyasyonun değişikliği gibi sebepler hidrojellerin şişme oranlarına etki etmektedirler. Hidrojellerin en temel kullanım alanı kontakt lenslerdir. Yüksek mekanik mukavemete sahip olmaları, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırılma indisleri gibi özellikleri, hidrojelleri kontakt lens uygulamalarında cazip malzemeler haline getirmektedir. Son yıllarda, hidrojellerin yeni bir özelliği daha ortaya çıkmıştır. Bu yapılar; ilaçları, peptitleri ve özellikle proteinleri dış çevreden koruyabilme yeteneğine sahiptirler. Bu yüzden, umut verici bir uygulama olan bu yöntem, protein ve peptit taşıyıcısı olarak oral salınımlarda kullanılabilmektedir. Farklı bir uygulama alanı olarak, hidrojellerin sentetik kasların yapısında kullanılmasıdır. Bazı hidrojeller elektromekanik sinyalleri mekanik işe dönüştürebilmektedirler ve böylece kas dokusu olarak görev yapabilmektedirler [28]. Aynı zamanda hidrojeller yara örtüsü olarak da kullanılmaktadırlar. Bu malzemeler yara ortamının oldukça nemli olmasını sağlamakla birlikte bazılarının absorpsiyon katkısı sağladığı belirtilmektedir. Minimal veya eksüda içermeyen yaralarda uygundur [18]. Poliüretan hidrojellerin diğer çeşitli uygulama alanları da, kontakt lens uygulamaları, cerrahi implantlar ve ayırma membranlarıdır [29-32].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Poliüretan (PU) sentezinde poliol olarak Fluka marka 3000 g/mol molekül ağırlıklı polietilen glikol (PEG) ve Sorel Chemicals marka 161.01 mg KOH/g hidroksil değerine sahip, asit değeri 0.99 olan hint yağı (HY) kullanıldı. PEG ve HY' nin kimyasal yapıları Şekil 3.1' de bazı özellikleri de Tablo 3.1 ve 3.2' de verilmektedir.



Şekil 3.1: (a) Polietilen Glikol, (b) Hint Yağı' nin Kimyasal Yapıları

Tablo 3.1: Polietilen Glikolün Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	3000
Yoğunluk, g/cm ³	1.23
pH, %5 suda	5,5 - 7

Tablo 3.2: Hint Yağının Özellikleri

Özellikler	Değer
Hidroksil değeri	161.02
Asitlik değeri	0.99
Yoğunluk, g/cm ³	0.98

Poliüretan sentezinde diizosiyanat olarak Merck marka hegzametilen diizosiyanat (HDI) kullanıldı. Şekil 3.2’ de HDI’ ın kimyasal yapısı, Tablo 3.3’ de bazı özellikleri görülmektedir.

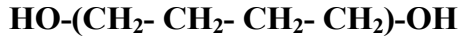


Şekil 3.2: HDI’ ın Kimyasal Yapısı

Tablo 3.3: Hegzametilen Diizosiyanatın Bazı Özellikleri

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	168.2
Yoğunluğu g/cm ³ (25 °C)	1.05
Dinamik viskozite, mPa*s	2.5
Kaynama noktası, °C	255
Erime noktası, °C	- 67

Zincir uzatıcı olarak 1,4 bütandiol (BDO), çapraz bağlama ajanı olarak da trietil amin (TEA) kullanılmıştır. Şekil 3.3’ de BDO ve TEA’ nın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.3: (a) 1,4 Bütandiol, (b) Trietilamin’ in Kimyasal Yapıları

Katalizör olarak da dibütiltin-dilaurat (DBTDL) kullanıldı. Şekil 3.4’ de DBTDL’ nin kimyasal formülü verilmektedir.



Şekil 3.4: Dibütiltin-dilauratın Kimyasal Yapısı

3.2. Polimer Sentezi

Poliüretan sentezi, tek adımlı kütle polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirildi. Öncelikle alkol, zincir uzatıcı, çapraz bağlama ajanı ve katalizör içeren reaksiyon karışımı hazırlandı. Daha sonra reaksiyon karışımı, diizosiyanat ile tepkimeye sokuldu.

3.2.1. Reaksiyon Karışımının Hazırlanması

Reaksiyon karışımı hazırlanmadan önce PEG, 6 saat boyunca vakum altında 90-95 °C arasında döner buharlaştırıcıda eritildi. Eriyik haldeki PEG kullanılabilece kadar 80 °C’de fırında bekletildi. HY da kullanılmadan önce 80 °C’de vakum altında 1 gece bekletildi. Zincir uzatıcı olarak kullanılan BDO, 1 gece boyunca 50 °C’de bekletildi.

Bu işlemlerin yapılmasının sebebi, reaksiyonda kullanılacak malzemelerdeki, reaksiyonu durdurabilecek olan nemin giderilmesini sağlamaktır [7].

Reaksiyon karışımını hazırlamak için öncelikle alkol kaynağı olan PEG ve HY, 90-95 °C’de rotary buharlaştırıcıda homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Daha sonra sırasıyla katalizör olarak DBTDL, zincir uzatıcı olarak BDO ve çapraz bağlama ajanı olarak TEA eklenerek karıştırmaya devam edildi.

3.2.2. Poliüretan Sentezi

Hazırlanan PEG, HY karışımı reaksiyon balonuna kondu ve azot atmosferinde 50 °C’ye ısıtıldı. Karışımındaki hidroksil grubuna eşdeğer miktarda izosiyanat olacak şekilde HDI reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklendi. Poliüretan sentezi üç boyunlu bir balonda gerçekleştirildi. Orta boyuna karıştırıcı, yan boyunlardan birine de azot çıkışı bağlandı. Şekil 3.5’ de reaksiyonun gerçekleştiği deney düzeneği görülmektedir. Elde edilen karışım 400 r.p.m hızda, 150 sn. karıştırıldıktan sonra kalıba alındı, 80 °C’de 20 saat polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için beklendi. Reaksiyon katalizörlü (WC) ve katalizörsüz (NC) olarak gerçekleştirildi. Hidroksil kaynağı olarak PEG ve HY değişik oranlarda kullanıldı. Reaksiyon, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile izlendi. Serbest izosiyanat grubuna ait 2270 cm⁻¹ pikin kaybolması reaksiyon ortamındaki izosiyanat gruplarının tümünün reaksiyona girdiğini gösterir [19].



Şekil 3.5: Deney Düzeneği

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Polimerizasyon reaksiyonlarının izlenmesi ve polimerlerin yapısal karakterizasyonları, Perkin Elmer marka, Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak yapıldı.

3.3.2. . Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), Perkin Elmer Diamond DSC cihazında azot atmosferinde incelendi. Analiz iki kademede gerçekleştirildi. İlk kademede -60 °C'den 150 °C'e 10 °C/dakika tarama hızında çalışıldıktan sonra sıcaklık -60 °C' ye düşürüldü ve tekrar 150 °C' ye 10 °C/dakika tarama hızında çıkıldı. İkinci taramadan sonra T_g , termogramdan faydalananarak hesaplandı.

3.3.3. Dinamik Mekanik Analiz

Dinamik mekanik analiz (DMA), malzemeye salınımlı bir kuvvet uygulanmasından sonra malzemenin bu kuvvete karşı verdiği cevabı analiz eder. Poliüretan numunelerinin dinamik mekanik analizleri ve viskoelastik özellikleri, Perkin Elmer Diamond DMA cihazında, azot ortamında -80 °C'den 150 °C'e, 3 °C/dakika ısıtma hızında 1 Hz frekansta tarama yapılarak incelendi.

Kauçuk Elastikliği (Rubber Elasticity) Metodu:

DMA cihazından elde edilen depolama modülü (E') verileri, malzemenin çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. T_g ' den sonraki kauçuk platonun değerindeki artış, çapraz bağlanma yoğunluğunun artması nedeniyle olur. Çapraz bağlanma yoğunluğu Denklem 3.1' deki formül kullanılarak hesaplanır [33].

$$\nu_c = \frac{E'}{3RT} \quad (3.1)$$

ν_c = Çapraz bağlanma yoğunluğu

E' = Depolama modülü

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

T = E' değerine karşılık gelen sıcaklık (K)

3.3.4. Termogravimetrik Analiz

Polimerlerin termal davranışları, Perkin Elmer marka Diamond model termal analiz cihazında incelendi. Azot atmosferinde ortam sıcaklığından 600 °C'ye kadar 20 °C/dak ısıtma hızı ile çalışıldı.

3.3.5. Temas Açısı Ölçümü

Poliüretan numunelerinin hidrofilik özellikleri KSV CAM200 temas açısı ölçüm cihazı ile incelendi. 5 µl su damlacığı kullanılarak, oda sıcaklığında ve saniyede 10 fotoğraf alınarak ölçümler gerçekleştirildi.

3.3.6. Polimerlerin Yoğunluklarının Ölçülmesi

Polimerlerin yoğunlukları, 3 kolonlu, RAY-RAN marka Yoğunluk Gradient Kolonu ile ölçüldü. Saf ve katı olan $ZnCl_2$ distile suda çözündürüldü. Altteki fotoğrafta görüldüğü gibi sol erlene, hazırlanan yoğun $ZnCl_2$ çözeltisi, sağ erlene de saf etanol konulmuştur ve bir pompa yardımı ile $ZnCl_2$ çözeltisi etanolün içinden geçerek ölçümün yapıldığı orta kolona dolduruldu. Bu yol ile kolonda gradient meydana getirildi. Belirli zaman aralıklarında kalibrasyon topları ile gradient kontrol edilir çünkü etanol uçucudur, çözelti bekledikçe gradientte değişimler görülür. Polimerler kolona atıldı ve çözelti içindeki polimer dürbün merceğinde tam ortada görülene kadar göz ile hizalandı. Bu noktada dijital göstergeden okunan değer, polimerin yoğunluk değeri olarak kaydedildi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Yoğunluk Ölçüm Kolonu

3.3.9. Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Sentezlenen poliüretanlar, 37 °C'daki su banyosunda ekivalent şişme dengesine ulaşana kadar 4 gün boyunca distile su ortamında bekletildi ve Denklem 3.2'de verilen formül kullanılarak şişme miktarları hesaplandı.

$$\text{Şişme miktarı (\%)} = 100 \cdot (W_2 - W_1) / W_1 \quad (3.2)$$

W_1 = Kuru polimerin ağırlığı

W_2 = Şişmiş polimerin ağırlığı

3.3.10. Jel İçeriğinin Ölçülmesi

Jel içeriğini belirlemede, Soxhlet ekstraktörü kullanıldı. Polimer, aseton çözücüsü varlığında 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Asetonda çözünen polimer, çözücü ile alt balona geçer, çözünmeyen kısım yüksük içinde kalır. Şekil 3.7’de jel içeriği ölçüm düzeneği görülmektedir. Ekstrakte edilen numuneler kurutulup tartıldı ve Denklem 3.3’ e göre jel içeriği hesaplandı.

$$\text{Jel içeriği (\%)} = [1 - ((m_0 - m_t) / m_0)] \quad (3.3)$$

m_0 = Polimerin başlangıç ağırlığı

m_t = Ekstraksiyondan sonraki polimerin ağırlığı



Şekil 3.7: Jel İçeriği Ölçüm Düzeneği

3.3.11. İki Çapraz Bağ Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) ve Çapraz Bağlanma Yoğunluğunun (v_c) Hesaplanması

Çapraz bağlanma yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) Flory-Rehner [34-36] eşitliği kullanarak aşağıda sıralanan 3 adımda hesaplandı.

1. Denge şişme derecesi (Q) ve şişmiş polimerin hacim fraksiyonu (V_p) Denklem 3.4 ve 3.5 hesaplandı.

$$V_P = \frac{W_P/d_P}{W_P/d_P + W_S/d_S} \quad (3.4)$$

$$Q = \frac{1}{V_P} \quad (3.5)$$

W_P = Polimerin kuru ağırlığı

W_S = Dengedeki emilen çözücünün ağırlığı

d_P = Polimerin yoğunluğu

d_S = Çözücünün yoğunluğu

2. Polimer – çözücü etkileşim parametresi (χ_{12}) Denklem 3.6 kullanılarak hesaplandı.

$$\chi_{12} = 0.34 + \frac{v_S(\delta_P - \delta_S)^2}{RT} \quad (3.6)$$

v_S = Çözücünün molar hacmi

δ_P = Polimerin çözünürlük parametresi

δ_S = Çözücünün çözünürlük parametresi

R= Gaz sabiti

T= Sıcaklık (K)

Poliüretan numunelerinin çözünürlük parametrelerini belirlemek için polimerlerin, farklı çözücülerde denge şişme dereceleri ile çözücülerin çözünürlük parametreleri arasında grafik çizildi. Maksimum piki (en yüksek şişme derecesi) veren çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak kabul edildi [37].

3. M_c ve v_c Denklem 3.7 ve 3.8 kullanılarak hesaplandı.

$$M_C = \frac{v_S d_P (V_P^{1/3} - V_P/2)}{\ln(1 - V_P) + V_P + \chi_{12} V_P^2} \quad (3.7)$$

$$v_C = \frac{d_P}{M_C} \quad (3.8)$$

v_S = Çözücünün molar hacmi

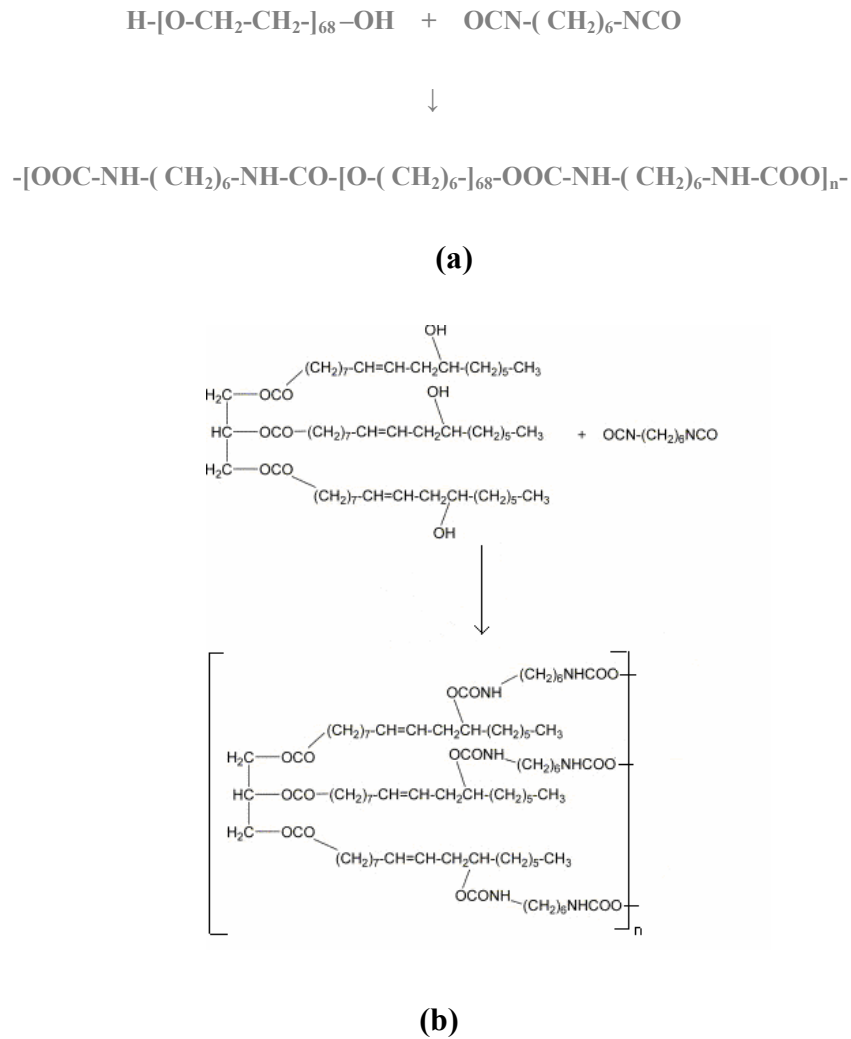
χ_{12} = Polimer-çözücü arası etkileşim parametresi

V_P = Polimerin şişmiş durumdaki hacim fraksiyonu

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliüretan Sentezi

Poliüretan (PU) hidrojenler, polietilen glikol (PEG) ve hint yağı (HY) temelli, tek adımlı kütle polimerizasyonu ile alifatik diizosiyanat olan hegzametilen diizosiyanat (HDI), difonksiyonel zincir uzatıcı olarak 1,4 bütandiol (BDO) ve 3 fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olarak trietilamin (TEA) kullanılarak üretilmiştir. Üretilen polimerler, su ve organik çözücülerde çözünmez durumdadır. Şekil 4.1’ de poliüretan sentezi reaksiyonları PEG ve HY için ayrı ayrı gösterilmektedir.



Şekil 4.1: (a) PEG ile PU Sentez Reaksiyonu, (b) CO ile PU Sentez Reaksiyonu

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 varsayılmıştır. Tablo 4.1' de üretilen polimerlerin kodları gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Üretilen Poliüretanların Kodları

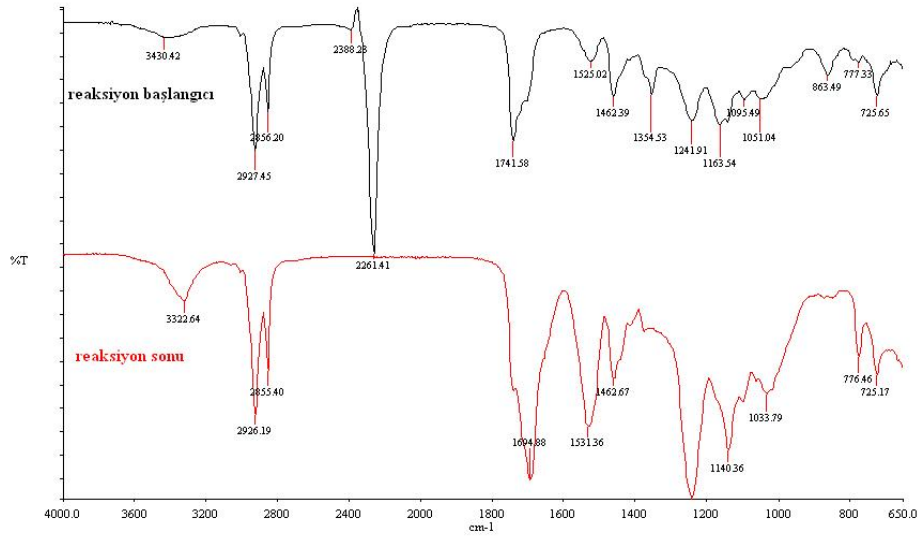
PEG/CO oranı (ağırlıkça)	Kod	Katalizör
100/0	PU0WC	+
100/0	PU0NC	-
70/30	PU30WC	+
70/30	PU30NC	-
50/50	PU50WC	+
50/50	PU50NC	-
40/60	PU60WC	+
40/60	PU60NC	-
30/70	PU70WC	+
30/70	PU70NC	-
10/90	PU90WC	+
10/90	PU90NC	-
0/100	PU100WC	+
0/100	PU100NC	-

4.2. Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1. FT-IR

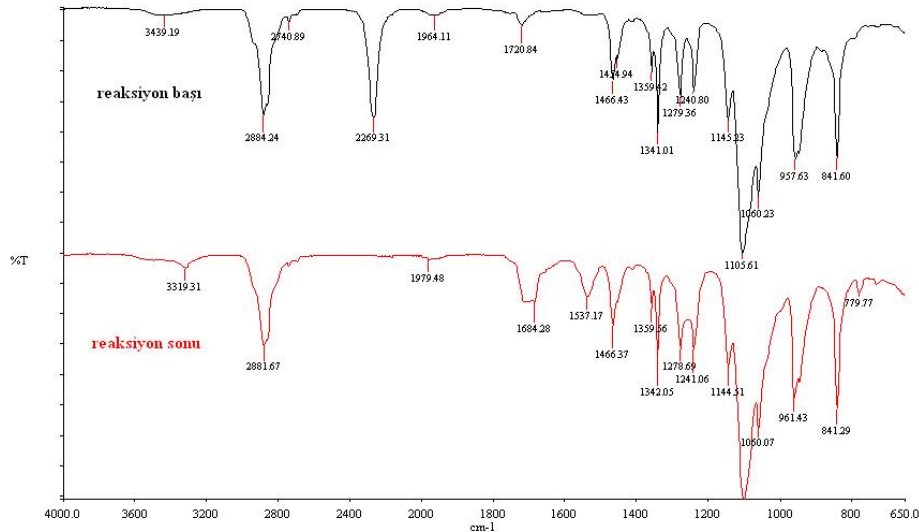
Poliüretanların sentez reaksiyonları FT-IR spektrometresi ile izlendi. HY temelli poliüretanın (PU100WC) FT-IR spektrumu Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Reaksiyon başlangıcında, 3430 cm^{-1} dalga boyunda ise -OH pikleri, 2927 ve 2956 cm^{-1} de -CH_2 , 1741 cm^{-1} de -COO gerilmeleri görülmektedir. Reaksiyon başlamadan önce reaksiyon karışımının IR spektrumunda 2270 cm^{-1} de görülen serbest izosiyanat piki, reaksiyon sonunda kaybolmakta ve 3325 cm^{-1} de üretan grubunun karakteristik bantlarından -NH gerilmesi ortaya çıkmaktadır, 1694 cm^{-1} de hint yağının ester karbonil grupları ile birleşmiş NHCOO gerilmesinden ve 1531 cm^{-1} de C-N

gerilmesinden (combined with NH out of plane bending) dolayı oluşan pikler görülmektedir.



Şekil 4.2: HY Temelli PU' nın FT-IR Spektrumu

PEG temelli poliüretanın (PU0WC) FT-IR spectrumu Şekil 4.3 de gösterilmiştir. Reaksiyonun başlangıç karışımında 3439 cm^{-1} de -OH piki görülmektedir. 2884 cm^{-1} de -CH , 1720 cm^{-1} de -COO gerilmeleri görülmektedir. Polimer spektrumunda 1694 cm^{-1} NHCOO gerilmesinden, 3319 cm^{-1} de -NH gerilmesinden, 1537 cm^{-1} de N-H bükülmesinden dolayı oluşan pikler görülmektedir. Diğer poliüretanların FT-IR spektrumları da Ekler bölümünde verildi.



Şekil 4.3: PEG Temelli PU' nın FT-IR Spektrumu

4.2.2. İki Çapraz Bağ Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) ve Çapraz Bağlanma Yoğunluğunun (v_c) Hesaplanması

Çapraz bağlı poliüretanlar, çapraz bağlayıcı (TEA) içindeki amin grubu ile ekstra hidrojen bağı etkileşimi gerçekleştirerek üretilmiştir. Bu üretilen yapılar, kimyasal çapraz bağlanmalar, kristal alandaki zincirlerin birbirine dolanması veya birbiri içine geçmeleri, yarım kalmış zincirleri ve şebeke etkileşimlerini içeren fiziksel çapraz bağlanmalar içermektedir. Fiziksel olarak etkin olan çapraz bağlanma yoğunluğu, fiziksel ve kimyasal çapraz bağları içermektedir. Bu yoğunluk değeri genellikle şişme ölçümlerinden ve yumuşama bölgesindeki modül değerlerinden belirlenmektedir. Fiziksel olarak etkin olan çapraz bağlanma yoğunluğu, genellikle fiziksel çapraz bağlanma katkısı içermeyen, kimyasal çapraz bağlanmalardan daha yüksektir [38-41]. Çapraz bağlanma yoğunluğunu belirlemek için iki metod kullanıldı. Birincisinde, v_c ve M_c Flory-Rehner denklemi kullanılarak belirlendi [34-36]. Bu değerler hesaplanmadan önce, X_{12} , polimer-çözücü arası etkileşim parametresinin hesaplanması gerekmektedir. X_{12} 'nin hesaplanabilmesi için üretilen polimerlerin çözünürlük parametreleri belirlenmiştir. Çözücülerin gözlemlenen şişme değerleri, çözünürlük parametre teorisinin esası ile açıklanabilmektedir. 'Benzer benzeri çözer' ('like dissolves like') teorisine göre; bir çözültide, çapraz bağlı polimerin maksimum şişme gösterdiği çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak kabul edilir [37]. Şekil 4.4' de polimerlerin farklı çözücüler için denge şişme dereceleri ile çözünürlük parametrelerinin grafiği gösterilmektedir. Bu çözücüler, çözünürlük parametreleri $8.9-14.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ arasında değişen çözücülerdir.

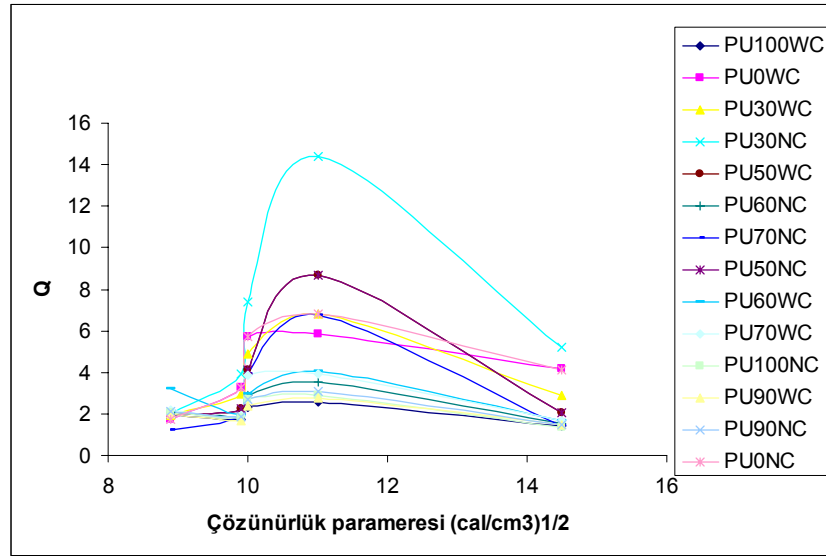
Toluen: $8.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Aseton: $9.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Dioxan: $10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$

N-metil-2-pirolidon: $11 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Metanol: $14.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$



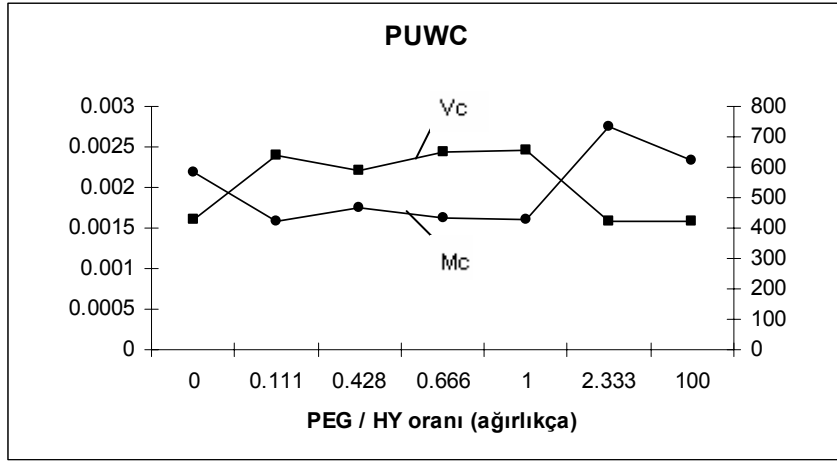
Şekil 4.4: Polimerlerin Q-δ Grafiği

Grafikten de görüldüğü gibi N-metil-2-pirolidon tüm polimerler için maksimum Q değerine sahiptir. Bu nedenle polimerlerin çözünürlük parametresi, bu çözücününki ile aynı kabul edilir. Bu değer de $11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ dir.

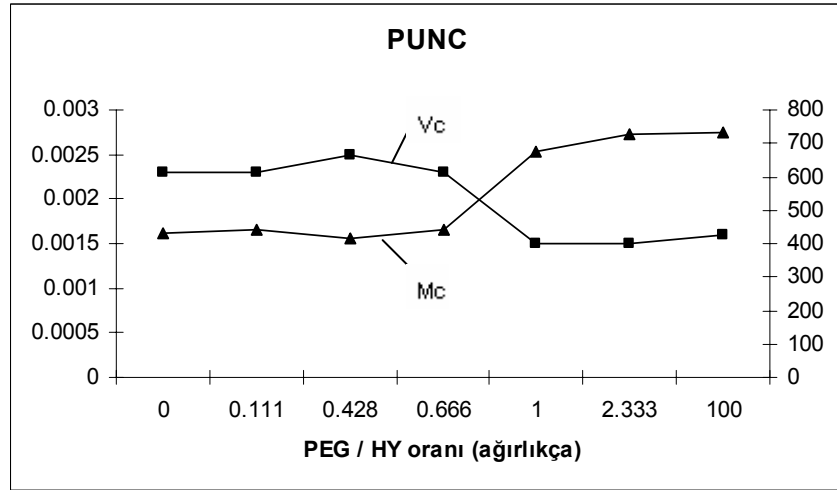
Hesaplanan değerler Tablo 4.2, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da görülmektedir.

Tablo 4.2. Poliüretanların M_c ve v_c Değerleri

Polimer	Vp	Q	M_c (g/mol)	$v_c \cdot 10^3$ (mol/cm ³)
PU0WC	0.5793	1.726	621	1.59
PU0NC	0.5663	1.765	735	1.63
PU30WC	0.5173	1.933	734	1.59
PU30NC	0.5050	1.980	725	1.57
PU50WC	0.5010	1.996	426.34	2.46
PU50NC	0.5069	1.972	673.16	1.57
PU60WC	0.4963	2.041	431.14	2.43
PU60NC	0.4854	2.060	443.97	2.36
PU70WC	0.4596	2.175	466.06	2.21
PU70NC	0.5070	1.969	415.94	2.5
PU90WC	0.4928	2.029	422.39	2.4
PU90NC	0.4741	2.109	443.17	2.3
PU100WC	0.5202	1.921	585	1.60
PU100NC	0.4847	2.062	429.78	2.36



Şekil 4.5: Katalizör Varlığında Sentezlenen Polimerlerin M_c ve v_c Grafiği



Şekil 4.6: Katalizör Kullanılmadan Sentezlenen Polimerlerin M_c ve v_c Grafiği

Tablo 4.2' den görüldüğü gibi PEG / HY oranı arttıkça v_c ' nin azalma, M_c ' nin artma eğiliminde olduğu belirlendi. Bunun nedeni PEG' un uzun zincirli lineer yapısıdır. Polimer yapısında PEG' un miktarının artması çapraz bağlar arasındaki yapının molekül ağırlığını arttırmaktadır.

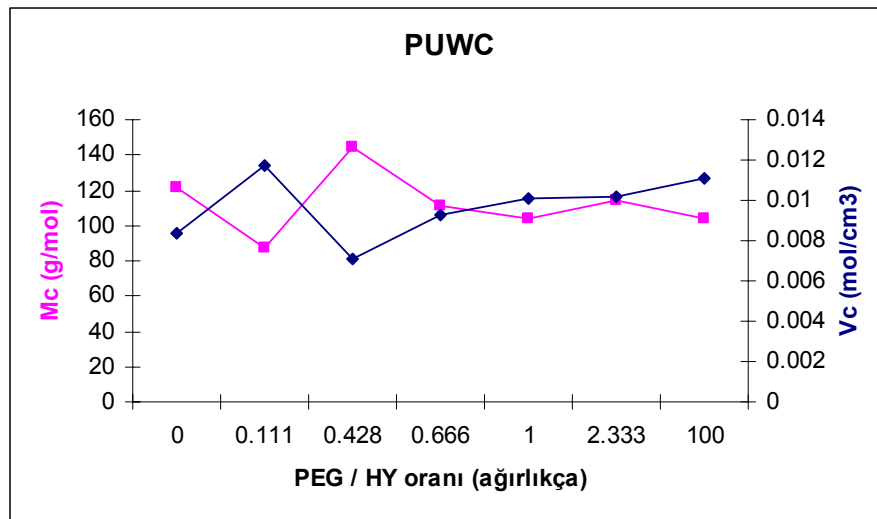
Diğer taraftan HY' daki ester gruplarının varlığı, kristal bölgelerin fiziksel çapraz bağ olarak rol oynamaları da v_c ' nin artmasını sağlamaktadır [1].

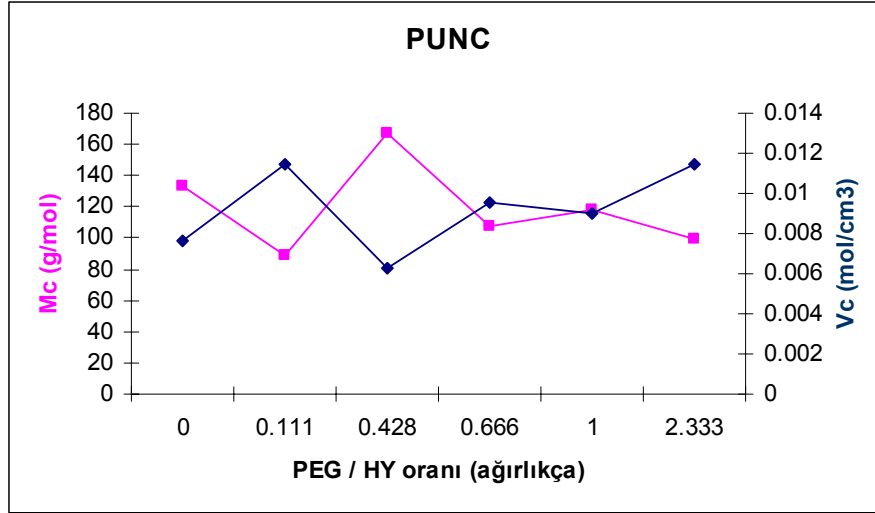
İkinci metotta M_c ve v_c ' nin hesaplanmasında DMA analizi verileri kullanıldı. Polimerlerin, kauçuk platodaki esneklik modüllerinden faydalanarak kauçuk elastikliği teorisi kullanılarak hesaplamalar yapıldı [33].

Bu metod ile hesaplanan M_c ve v_c değerleri, Tablo 4.3, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verildi.

Tablo 4.3. Kauçuk Elastikliği Metodu ile M_c ve v_c Sonuçları

KOD	Kauçuk Elastikliği Metodu	
	M_c (g/mol)	$v_c * 10^3$ (mol/cm ³)
PU0WC	104.1	0.111
PU0NC	-	-
PU30WC	114.12	0.102
PU30NC	98.91	0.115
PU50WC	103.56	0.101
PU50NC	117.51	9.02
PU60WC	111.43	9.24
PU60NC	107.29	9.59
PU70WC	144.93	7.10
PU70NC	166.71	6.23
PU90WC	87.17	1.11
PU90NC	88.36	1.15
PU100WC	121.60	8.34
PU100NC	133.27	7.63

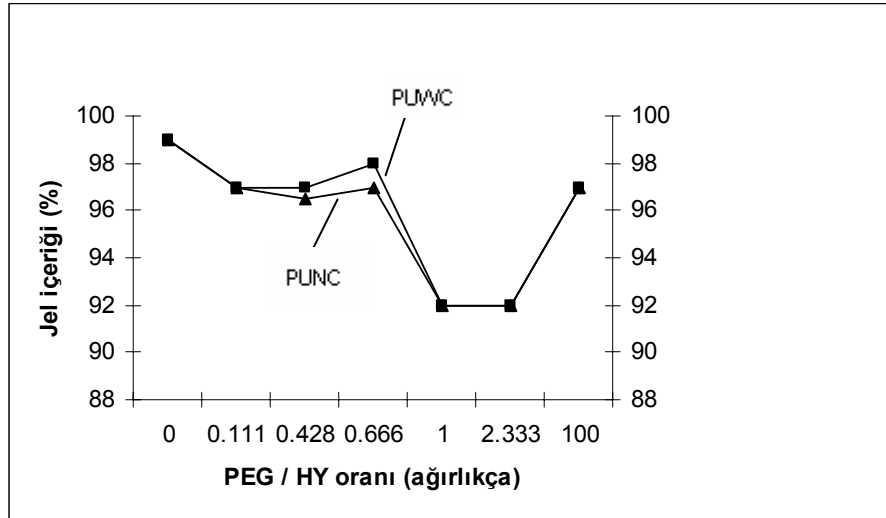
**Şekil 4.7:** Katalizör Varlığında Sentezlenen Polimerlerin Kauçuk Elastikliği Metodu ile Belirlenen M_c ve v_c Değerlerinin Grafiği



Şekil 4.8: Katalizör Kullanılmadan Sentezlenen Polimerlerin Kauçuk Elastikliği Metodu ile Belirlenen M_c ve v_c Değerlerinin Grafiği

4.2.3. Poliüretanların Jel İçeriğinin Hesaplanması

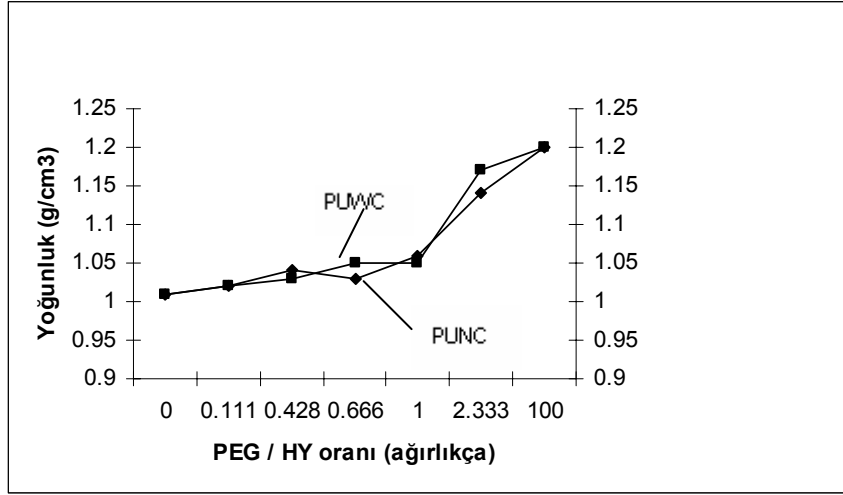
Üretilen poliüretanların jel içeriği değerleri Şekil 4.9’ da görülmektedir.



Şekil 4.9: Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin jel içeriği değerlerinin grafiği

4.2.4. Poliüretanların Yoğunluklarının Hesaplanması

Poliüretanların yoğunluk değerleri Şekil 4.10’ da görülmektedir. HY’ nın yoğunluğu 0.96 g/cm^3 , PEG’ in yoğunluğu 1.23 g/cm^3 ’ dür. Buna göre polimerde PEG / CO oranı artarken, polimerin yoğunluğu da artmaktadır.

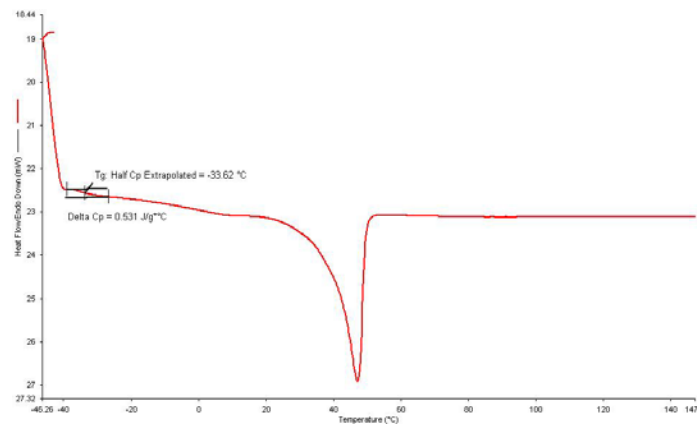


Şekil 4.10: Katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin yoğunluk değerlerinin grafiği

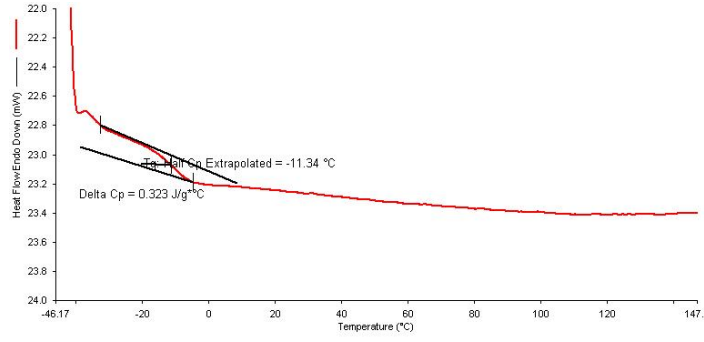
Şekil 4.10’ dan da görüldüğü gibi katalizörlü ve katalizörsüz üretilen polimerlerin yoğunluk değerlerinin arasında herhangi bir fark görülmemektedir.

4.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

%100 PEG ve %100 HY temelli poliüretanların diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termogramları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de, buradan hesaplanan T_g değerleri Tablo 4.4’ de verilmiştir. PEG temelli ve katalizörlü hazırlanmış PU’ ın camsı geçiş sıcaklığı $-34.68\text{ }^{\circ}\text{C}$, HY temelli PU’ ın camsı geçiş sıcaklığı $-11.34\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. HY temelli poliüretanın T_g değeri, PEG temelli poliüretanın T_g değerinden daha yüksektir. PEG / HY oranı arttıkça, polimerin T_g değerinde düşüş olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin PEG’ un zincir yapısından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer polimerlerin DSC termogramları da Ekler bölümünde gösterilmektedir.



Şekil 4.11: PEG temelli PU’ ın DSC termogramı



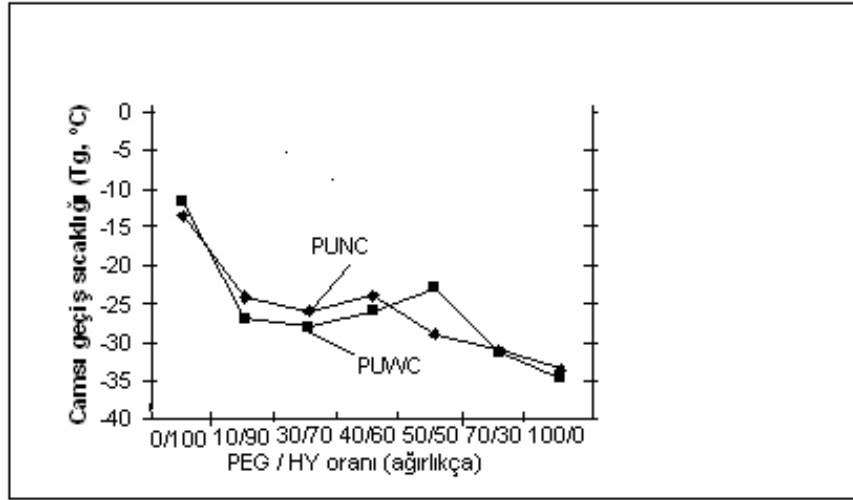
Şekil 4.12: HY temelli PU' ın DSC termogram

Tablo 4.4. Poliüretanların T_g ve T_m Değerleri

Polimer	T_g (°C)	T_m (°C)
PU0WC	-34.68	47
PU0NC	-33.62	45
PU30WC	-31.35	42
PU30NC	-31	42
PU50WC	-23	40
PU50NC	-29	45
PU60WC	-26	40
PU60NC	-24	41
PU70WC	-31.03	-
PU70NC	-26	41
PU90WC	-27	-
PU90NC	-24.2	-
PU100WC	-11.34	-
PU100NC	-13.58	-

Bu çalışma kapsamında hazırlanan polimerlerin yara örtüsü amacıyla kullanılması düşünülmektedir. Polimerlerin T_g değerlerinin vücut sıcaklığının altında olması, yara örtüsü uygulamalarında malzemenin vücut hareketleri ile uyumlu olmasını sağlayacaktır. Bu nedenle düşük T_g ' ler polimerler için istenilen özelliklerdir.

Şekil 4.13' de katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin DSC dataları arasında çizilen grafik görülmektedir.



Şekil 4.13:Katalizörlü ve Katalizörsüz Olarak Sentezlenen Polimerlerin DSC Dataları ile Belirlenen T_g Değerlerinin Grafiği

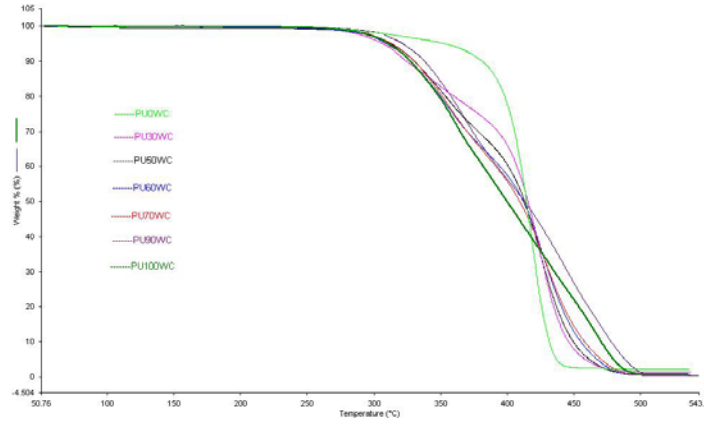
4.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Poliüretanların yapısında HY miktarının artışının termal kararlılıklarına etkisi, termal gravimetrik analiz (TGA) çalışmalarıyla incelendi. Tablo 4.5’ de bu çalışmanın sonuçları görülmektedir.

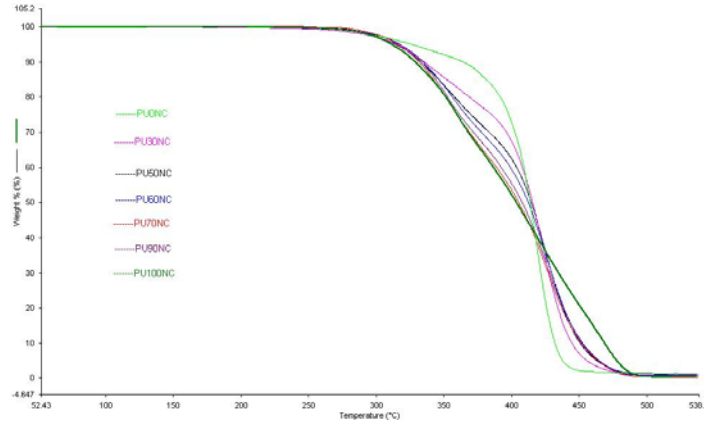
Tablo 4.5. Poliüretanların TGA Sonuçları

KOD	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
	%10 Kütle Kaybı	%50 Kütle Kaybı	550 °C' de % Kütle Kaybı
PU0WC	351	412	98
PU0NC	350	411	97
PU30WC	323	414	98
PU30NC	335	415	99
PU50WC	330	412	99
PU50NC	333	414	99
PU60WC	327	411	99
PU60NC	334	412	99
PU70WC	330	408	99
PU70NC	331	404	99
PU90WC	337	413	99.5
PU90NC	333	408	99.5
PU100WC	321	391	100
PU100NC	327	400	100

Tablo 4.5’ de de görüldüğü gibi PEG / CO miktarındaki düşüş, ilk bozunma sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur [42]. Katalizör kullanarak sentezlenmiş poliüretanların termal kararlılıklarının daha düşük olduğu belirlendi. Bu duruma katalizörün sebep olduğu düşünülmektedir. Çalışmada dibutil-tin-dilaurat katalizör olarak kullanıldı. Metal iyonu, polimerin düşük sıcaklıklardaki bozunmasına hızlandırıcı yönde etki etmektedir. Yüksek sıcaklıklara gidildikçe bu etki azalmaktadır. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’ de katalizörlü ve katalizörsüz olarak sentezlenen polimerlerin TGA eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.14: Katalizör Varlığında Sentezlenen PU’ ların Termal Grafikleri



Şekil 4.15: Katalizörsüz Olarak Sentezlenen PU’ ların Termal Grafikleri

4.2.7. Dinamik Mekanik Analiz

DMA, malzemelerin viskoelastik özelliklerini belirlemede kullanılan en önemli yöntemdir. Sabit kuvvet kontrolünde, malzeme salınımlı deformasyona maruz bırakılmış ve oluşan gerilmeler ölçülmüştür.

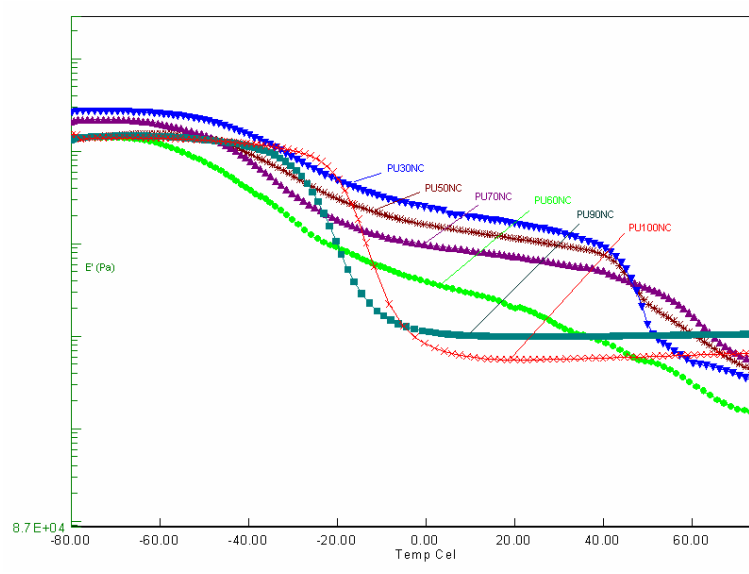
DMA grafiklerini yorumlamada;

- Depolama modülü (E'); Malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçütüdür, malzemenin elastik niceliğinin hakkında bilgi vermektedir.
- Kayıp modülü (E''); Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisidir, malzemenin viskoz niceliği hakkında bilgi vermektedir.
- $\tan(\delta)$; Kayıp modülünün depolama modülüne oranıdır.
- $\tan\delta$ pikinin maksimum değerinin göstermiş olduğu sıcaklık değeri de malzemenin T_g değerini vermektedir [43-45].

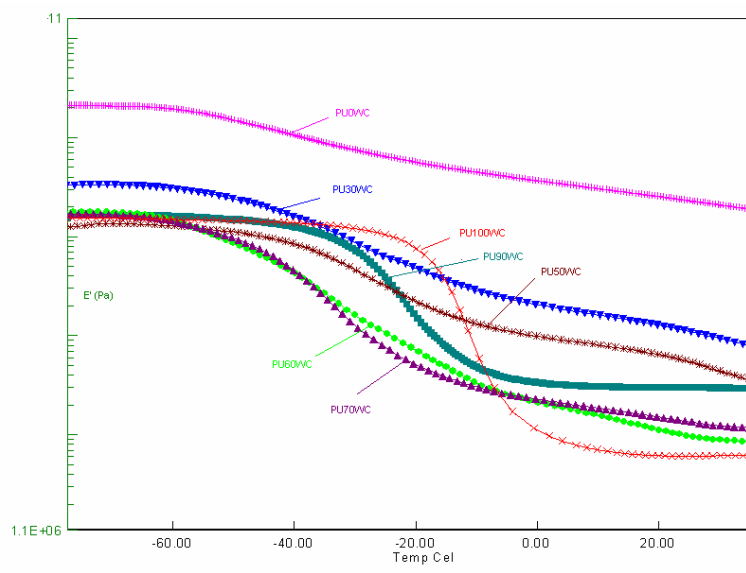
Hazırlanan poliüretan numunelerinin, depolama modülleri (E') Şekil 4.16 ve 4.17' de, kayıp modülleri (E'') Şekil 4.18 ve 4.19' de ve $\tan \delta$ eğrileri Şekil 4.20 ve 4.21' de görülmektedir. Katalizörlü hazırlanan numunelerin E' değerleri camsı bölgede (-80 °C), $1*10^9 - 2,3*10^{10}$ Pa aralığında, kauçuksu bölgede, $8,2*10^6 - 1,8*10^9$ Pa arasındadır. Aynı numunelerin E'' değerleri, camsı bölgede (-80 °C), $7,2*10^8 - 1,4*10^9$ Pa, kauçuksu bölgede, $5,3*10^4 - 1,3*10^8$ Pa arasındadır. Katalizörsüz hazırlanan numunelerin E' değerleri camsı bölgede (-80 °C), $1,5*10^9 - 2,9*10^9$ Pa aralığında, kauçuksu bölgede $1,7*10^6 - 1*10^7$ Pa arasındadır. Aynı numunelerin E'' değerleri, camsı bölgede (-80 °C) $1,3*10^5 - 1*10^8$ Pa, kauçuksu bölgede $2,2*10^4 - 5,9*10^5$ Pa arasındadır. Ekte de görüldüğü gibi tüm numunelerde $E' > E''$ olduğundan malzemelerin elastik özelliği baskındır.

$\tan \delta$ piklerinin yüksekliği malzemenin molekül zincirlerinin hareketliliği hakkında bilgi verirken, genişliği ise çapraz bağlanmanın homojenliği hakkında bilgi verir. $\tan \delta$ pik yüksekliği arttıkça malzemenin yapısındaki moleküllerin zincir hareketliliği artmaktadır [46].

Camsı geçiş bölgesinden önceki ve sonraki depolama modülleri arasındaki fark ($\Delta E'$), malzemenin çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında bilgi verir. $\Delta E'$ azalırken çapraz bağlanma yoğunluğu artar [43].



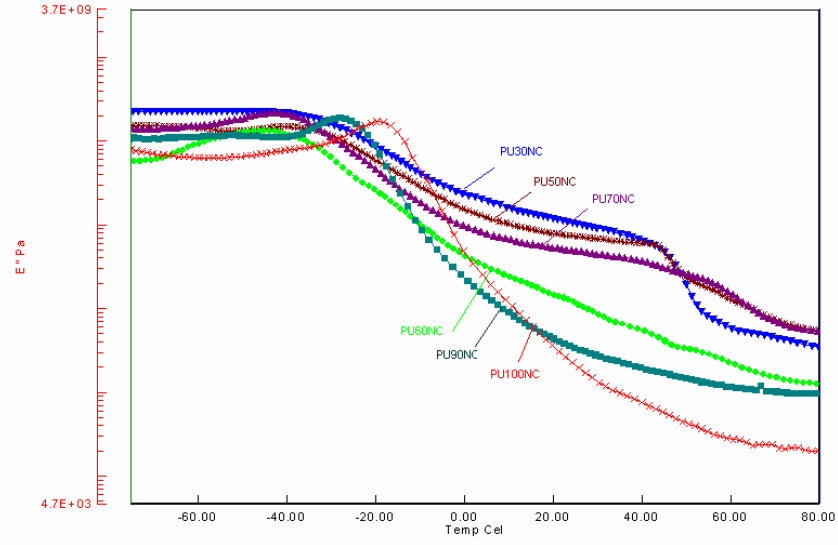
Şekil 4.16: Katalizörsüz Hazırlanan PU' ların Depolama Modüllerinin (E') Grafiği



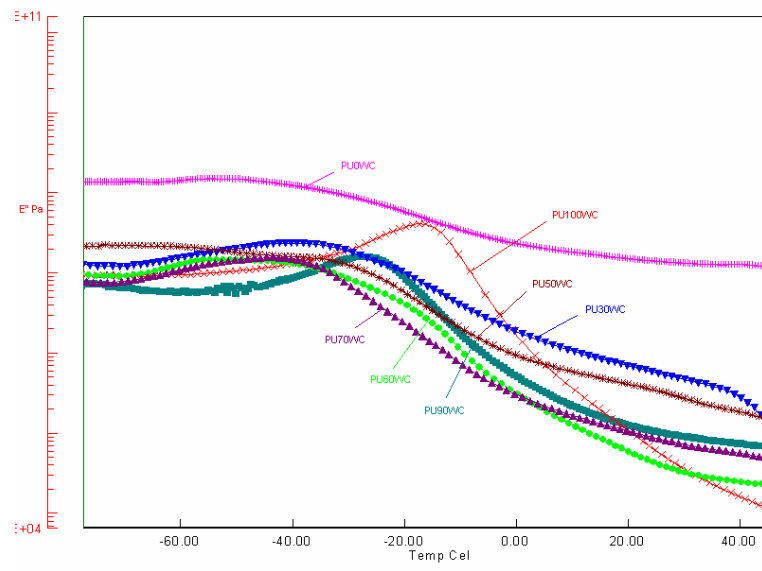
Şekil 4.17: Katalizörlü Hazırlanan PU' ların Depolama Modüllerinin (E') Grafiği

Şekil 4.16 ve 4.17' den de görüldüğü gibi HY oranı arttığında $\Delta E'$ artmıştır. Polimerin çapraz bağlanma yoğunluğu da düşüş göstermiştir.

Kayıp modülü grafiklerinin genişliğinin artmasıyla malzemenin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu sonucu çıkarılabilmektedir [45].

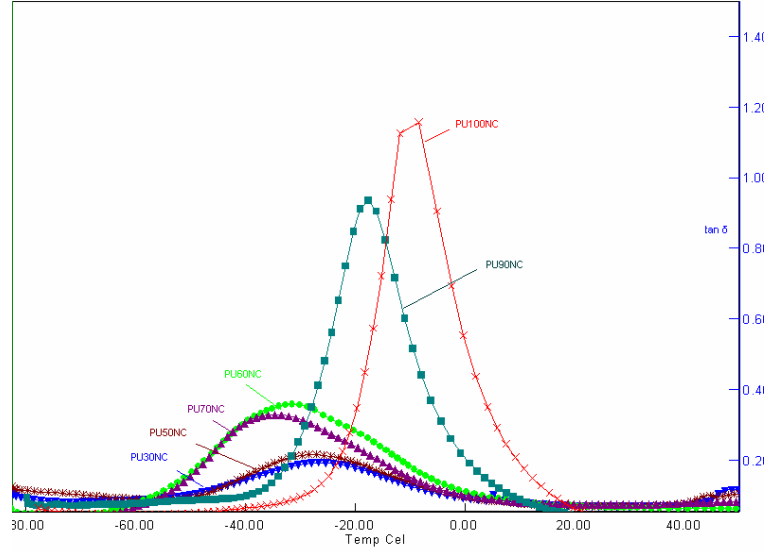


Şekil 4.18: Katalizörsüz Hazırlanan PU' ların Kayıp Modüllerinin (E'') Grafiği

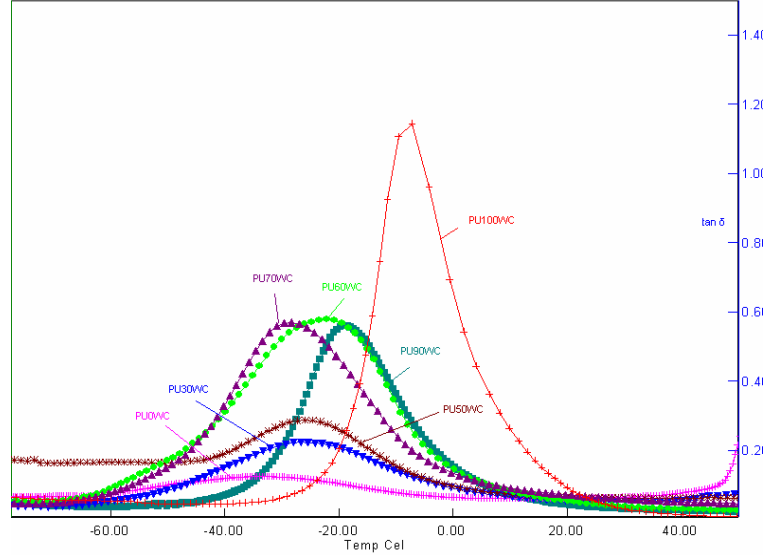


Şekil 4.19: Katalizörlü Hazırlanan PU' ların Kayıp Modüllerinin (E'') Grafiği

Şekil 4.18 ve 4.19' den de görüldüğü gibi yapıdaki HY oranının artışı, malzemenin mekanik özelliklerini azaltmıştır.



Şekil 4.20: Katalizörsüz Hazırlanan PU' ların Tan δ Piklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği



Şekil 4.21: Katalizörlü Hazırlanan PU' ların Tan δ Piklerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği

Şekil 4.20 ve 4.21'den de görüldüğü gibi HY oranı arttıkça, pik yüksekliğinde artış görülmüştür. Bu da HY' nin malzemenin yapısındaki moleküllerin zincir hareketliliğini arttırmasından kaynaklanmaktadır. PEG iki fonksiyonlu, HY üç fonksiyonlu monomerlerdir. HY miktarı arttıkça çapraz bağlanma miktarı artmalı, buda zincir hareketliliğini azaltır. Fakat üç fonksiyonlu HY' nin zincir uçları açık olduğundan, hiçbir bağlanma yapmıyor. Bu durum da zincir hareketliliğini arttırıyor [48]. Tan δ pikinin geniş olması heterojen bir çapraz bağlanma olduğunun göstergesidir [43]. Hint yağı oranının artışı yapıda daha homojen bir çapraz bağlanma sağlamıştır.

Tablo 4.6’ da DMA verilerinden hesaplanan T_g değerleri, Şekil 4.22’ de de T_g ’ lerin grafiği gösterilmektedir.

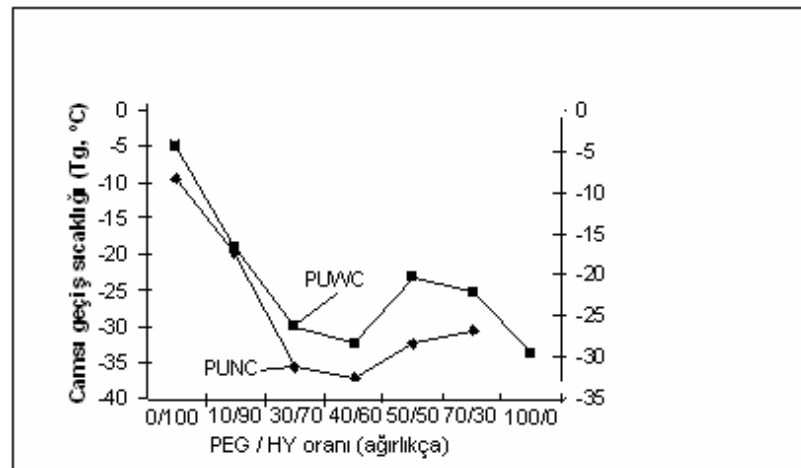
Tablo 4.6. DMA Datalarından Hesaplanan T_g Değerleri

Kod	$\tan \delta^a$	T_g^b (°C)
PU0WC	0.12	-33.02
PU0NC	-	-
PU30WC	0.22	-25.4
PU30NC	0.19	-26.66
PU50WC	0.28	-23.33
PU50NC	0.22	-27.1
PU60WC	0.57	-22.1
PU60NC	0.37	-30.47
PU70WC	0.52	-30.4
PU70NC	0.33	-31.4
PU90WC	0.55	-19
PU90NC	0.93	-17.6
PU100WC	1.14	-7.1
PU100NC	1.15	-8.4

^a $\tan \delta$ pikinin yüksekliğidir.

^b $\tan \delta$ pikinin maksimumuna denk gelen sıcaklık T_g ’ yi belirtmektedir.

DMA ile bulunan T_g değerleri, DSC ile bulunandan (Tablo 4.4) daha yüksektir. Bu farklılığın ölçüm yöntemlerinin farklı olması nedeniyle ortaya çıktığı literatürde belirtilmektedir [35].



Şekil 4.22: Katalizörlü ve Katalizörsüz Olarak Sentezlenen Polimerlerin DMA Dataları ile Belirlenen T_g Değerlerinin Grafiği

4.2.8. Temas Açısı Ölçülmesi

Temas açısı (θ) ölçümü materyal yüzeyinin hidrofilisitesini ifade etmek amacıyla polimerik biyomateryallerde kullanılan yaygın test yöntemlerinden biridir. θ 'nın 90° 'den büyük olması, yüzeyin hidrofobik olduğunu, 90° 'den küçük olması, hidrofil olduğunu gösterir. Biyomalzeme amaçlı kullanımlarda hidrofilisitenin artması materyal üzerine protein adsorpsiyonunu azaltır ve materyalin doku uyumluluğunu artırır [47]. Tablo 4.7' de poliüretanların temas açısı değerleri görülmektedir.

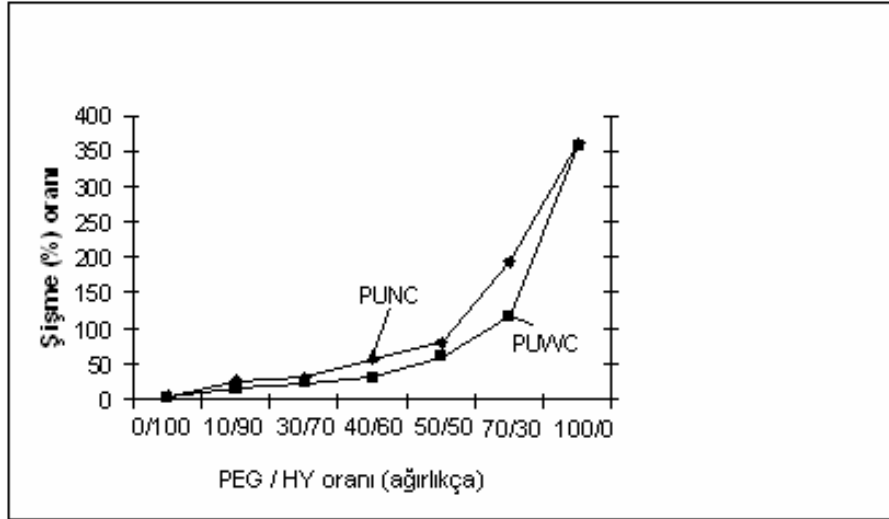
Tablo 4.7. Poliüretanların Temas Açısı Değerleri

Kod	Açı ($^\circ$)	Standart Sapma
PU0WC	44.82	0.12
PU0NC	32.07	0.05
PU30WC	47.5	0.2
PU30NC	46.5	0.2
PU50WC	61.35	0.2
PU50NC	66.26	0.2
PU60WC	65	0.1
PU60NC	62.02	0.07
PU70WC	73.16	0.35
PU70NC	72.85	0.04
PU90WC	73.5	0.2
PU90NC	72	0.2
PU100WC	86.88	0.02
PU100NC	84.14	0.03

Tablo 4.7'den de görüldüğü gibi PEG' un hidrofilik karakterinden dolayı, PEG / HY oranı arttıkça temas açısı düşmektedir. Bu durum PEG segmenti ile su molekülleri arasındaki yeni H bağları etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu da PEG oranı yüksek olan polimerlerin daha hidrofilik olduğunu göstermektedir.

4.2.9. Şişme Oranının İncelenmesi

Poliüretan hidrojellerin şişme davranışları, kuru polimer ağırlıkları ile şişme dengesine ulaştıklarındaki ağırlıklarından hesaplanmıştır. Şekil 4.23' de poliüretan hidrojellerin şişme oranları gösterilmektedir.



Şekil 4.23: Katalizörlü ve Katalizörsüz Olarak Sentezlenen Polimerlerin Şişme Oranlarının Grafiği

Şekil 4.23' den de görüldüğü gibi PEG / CO oranı yüksek, çapraz bağlanma yoğunluğu düşük olan polimerlerin daha fazla şiştiği görülmektedir.

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, poliüretan hidrojeller, polietilen glikol (PEG) ve hint yağı (HY) temelli, tek adımlı kütle polimerizasyonu ile alifatik diizosiyanat olan hekza metilen diizosiyanat (HDI), difonksiyonel zincir uzatıcı olarak 1,4 bütandiol (BDO) ve 3 fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olarak trietilamin (TEA) kullanılarak üretilen polimerler, su ve organik çözücülerde çözünmez durumdadırlar.

Flory metodu ile yapılan hesaplamalarla, PEG / HY oranı arttıkça v_c 'nin azaldığı, M_c 'nin arttığı belirlenmiştir. Bu da PEG'un uzun zincirli lineer yapısından kaynaklanmaktadır.

Polimerlerde PEG / HY oranı artarken, polimerin yoğunluğu da artmaktadır. Katalizörlü ve katalizörsüz numuneler arasında da bir fark görülmemektedir.

Polimerlerin termal özellikleri incelendiğinde, PEG / HY oranı arttıkça, T_g değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu da PEG'un zincir yapısından dolayı kaynaklanmaktadır.

TGA verilerini karşılaştırdığımızda PEG / HY miktarındaki düşüş, ilk bozunma sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur. Katalizör kullanarak sentezlenmiş poliüretanların termal kararlılıkları daha düşüktür. Bu duruma katalizörün yapısındaki kalay metalinin sebep olduğu düşünülmektedir. Metal iyonu, polimerin düşük sıcaklıklardaki bozunmasına hızlandırıcı yönde etki etmiş fakat yüksek sıcaklıklarda bu etki azalmıştır.

Polimer yapısındaki HY miktarı arttıkça malzemenin bir kuvvet etkisi ile daha kolay hareket edebildiği belirlenmiştir. Ayrıca HY oranının artışı yapıda daha homojen bir çapraz bağlanma sağlamıştır.

HY oranı arttığında $\Delta E'$ artış dolayısıyla çapraz bağlanma yoğunluğunda düşüş belirlenmiştir.

$\Delta E''$ eğrilerinden de HY oranının artışının, malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkilediği yorumu yapılmaktadır.

PEG' un hidrofilik karakterinden dolayı, PEG / HY oranı arttıkça temas açısı düşmektedir. Bu durum PEG segmenti ile su molekülleri arasındaki yeni H bağları etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu da PEG oranı yüksek olan polimerlerin daha hidrofilik olduğunu göstermektedir.

Şişme yüzdelelerini incelersek, PEG / HY oranı yüksek, çapraz bağlanma yoğunluğu düşük olan polimerlerin daha fazla şiştiği görülmektedir. Katalizörsüz olan polimerler katalizörlülerden daha fazla şişme göstermektedir.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre üretilen polimerlerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılabileceği öngörülebilir. Fakat biyoyumluluk denemeleri yapıldıktan sonra hangi polimerin daha uygun olduğu önerilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Yeganeh, H., Talemi, P.H.**, 2006. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol), *Polymer Degradation and Stability*, **11**, 1-10.
- [2] **Petrini, P., Fare, S., Piva, A., Tanzi, M.C.**, 2003, Design, synthesis and properties of polyurethane hydrogels for tissue engineering, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **14**, 683-686.
- [3] **Rogero, S.O., Malmonge, S.M., Lugao, A.B., Ikeda, T.I., Miyamaru, L., Cruz A.S.**, 2003. Biocompatibility Study of Polymeric Biomaterials, *Artificial Organs*, **27**, 424-427.
- [4] **Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G., Seaborg, G.T. (Ed.)**, 1979, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, pp. 1-15, John Wiley & Sons, New York.
- [5] **Herman, F.M.**, 1980, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, pp. 1-15, Wiley Interscience Publishers, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [6] **Francis, M.H.**, 1964-1971. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, NY, Interscience Publishers.
- [7] **Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L.**, 1998, Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC.
- [8] **Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift, G.**, 2005, Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, U.S.A Seader J.D., Henley J.E., *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc.
- [9] **Saunders, J. H., Frisch, K.C.**, 1962. Poliurethanes; Chemistry and Technology, pp. 64-70, Interscience Publishers, New York.

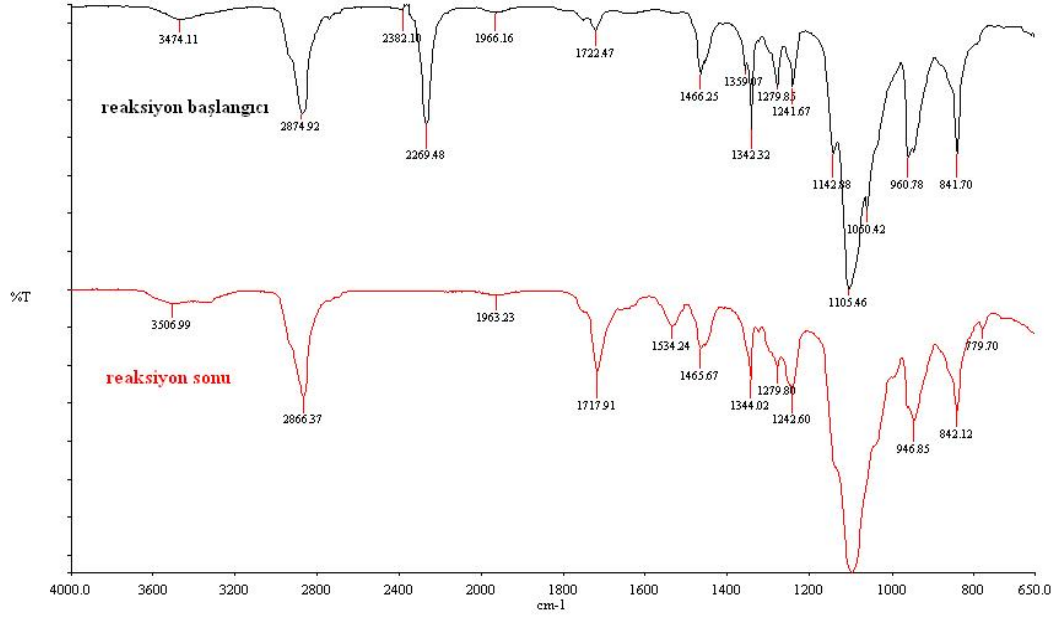
- [10] **Zlatanic, A., Lava, C., Zhang, W. and Petrovic, Z.S.**, 2003. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *Journal of Polymer Science*, **42**, 809-819.
- [11] **Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H.**, 1998. Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polymer International*, **47**, 445-450.
- [12] **Ulubayram, K. and Hasırcı, N.**, 1992. Polyurethanes: Effect of chemical composition on mechanical properties and oxygen permeability, *Polymer*, **33**, 2084-2088.
- [13] **Sriram, V., Sundar, S., Dattathereyan, A. and Radhakrishnan, G.**, 2005. Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane polymers based on different chain extenders, *Reactive & Functional Polymers*, **64**, 25-34.
- [14] **Latere, J. P., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, T. L. and Kazemizadeh, M.** 2003. Novel biobased polyurethanes synthesized from soybean phosphate ester polyols: Thermomechanical properties evaluations, *Journal of Polymers and the Environment*, **11**, 161-165.
- [15] **Oertel, G. (Ed.)**, 1994. Polyurethane Handbook, Second Edition, Hanser Publishers, Munich.
- [16] <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm>, 2006.
- [17] **Ferguson J. and Petrovic, Z.**, 1976. Thermal stability of segmented polyurethanes, *European Polymer Journal*, **12**, 177-181.
- [18] <http://www.yaradernegi.org/1.html>, Mart 2007.
- [19] **Özkaynak, M.U.**, 2004, Polyurethane Films for Wound Dressings, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Howard, G.T.**, 2002. Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**, 245-252.

- [21] **Lee, J.S., Cho, Y.S., Lee, J.W., Kim, H.J., Pyun, D.G., Park, M.H., Yoon, T.R., Lee, H.J. and Kuruyanagy, Y.,** 2001. Preparation of wound dressing using hydrogel polyurethane foam, *Trends Biomaterials and Artificial Organs*, **15**, 4-6.
- [22] **Gültekin, G.,** 2006. Yara örtü malzemesi uygulamaları için yağ asiti temelli poliüretan filmlerin üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Tanaka, T.,** 1981. Gels, *Scientific America*, **244**, 124.
- [24] **Hermans, P.H.,** 1949, Colloid Science, **2**, 483, Ed. Kruyt, H.R., Elsevier Publishing Company, Inc, Amsterdam.
- [25] **Flory, P.J.,** 1990. Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, Cornell University, pp. 400-423.
- [26] **Lowman, A.M., Dziubla, T.D.,** 2002. Encyclopedia of Smart Materials, Gels, Drexel University, Philadelphia, PA, pp. 490-503.
- [27] **Wichterle, O., Mark, H.F., Gaylord, N.G. (Ed.),** 1971. Hydrogels, In *Encycl. Polym. Sci. and Technol.*, **15**, 273-291.
- [28] **Langer, R. and Peppas, N. A.,** 2003. Bioengineering, Food and Natural Products Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology, Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology, *AIChE Journal*, **49**, 2990-3006.
- [29] **Lai, Y.C., Baccei, J.,** 1991. Novel polyurethane hydrogels for biomedical applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3173-3179.
- [30] **Blair, E.A., Hudgin, D. E.,** 1974. U.S. Pat., 3,786,035.
- [31] **Gould, F. E., Johnston, C.W., Seems G.E.,** 1991. Thermally Reversible Polyurethane Hydrogel Useful As Carrier For Drugs, Cosmetics, Pesticides, etc. Pat., US5000955-A.
- [32] **Zulfiqar, M., Quddos, A., Zulfiqar, S.,** 1993. Polyurethane Networks Based On Polyethylene-oxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 2055.
- [33] **Hill, L. W.,** 1992. Structure/Property Relationships of Thermoset Coatings, *Journal of Coatings Technology*, **64**, 29.

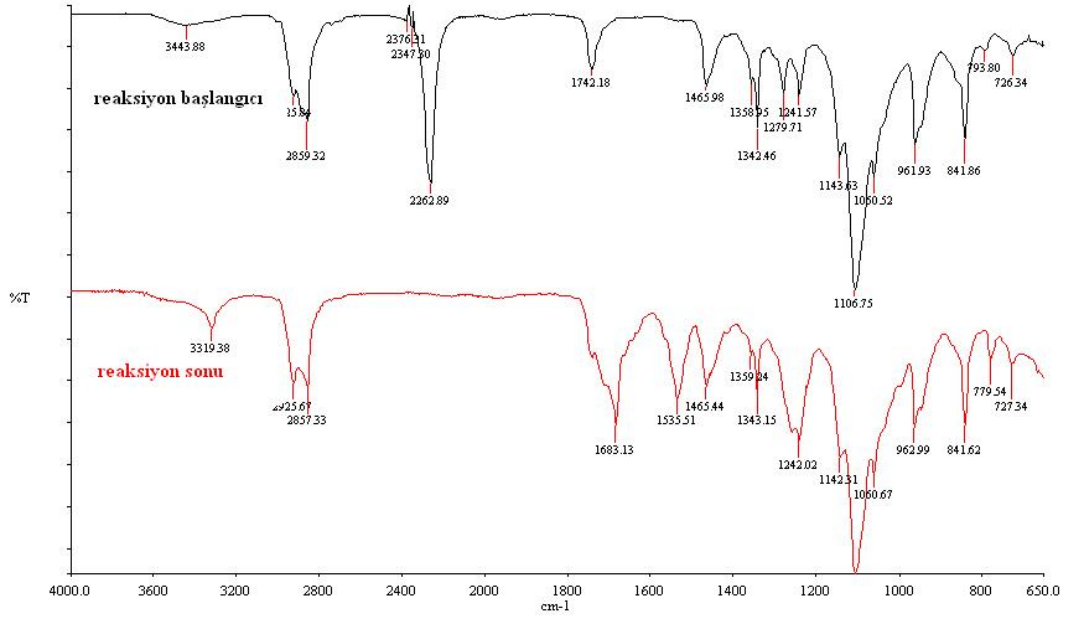
- [34] **Semsarzadeh, M. A., Navarchian, A. H.**, 2003. Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability and crosslink density of polyurathane(isocyanurate), *Journal of Appl. Polymer Science*, **90**, 963-972.
- [35] **Bharadwaj, V., Somani, K., Kansara, S.**, 2002. The Effect of Chain Length of Polyethylene Glycol on Properties of Castor Oil Based Polyurethane Elastomers, *Journal of Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **39**, 115-127.
- [36] **Ebdon, J. R.**, 1984. Polyurethane Polysiloxane Interpenetrating Polymer Networks 1. A Polyether Urethane Poly(dimethylsiloxane) System, *Polymer*, **25**, 1633-1639.
- [37] **Yeganeh, H., Jamshidi, H., Jamshidi, S.**, 2007. Synthesis and properties of novel biodegradable poly(e-caprolactone)/poly(ethylene glycol)-based polyurethane elastomers, *Polymer International*, **56**, 41-49.
- [38] **Aprem A.S., Joseph K., Laxminarayanan R., Thomas S.**, 2002. Physical, mechanical, and viscoelastic properties of natural rubber vulcanizates cured with new binary accelerator system, *Journal of Appl. Polymer Science*, **87**, 2193-2203.
- [39] **Moore, C.G., Watson, W.F.**, 1959. Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part VI. Evidence for chain scission during the crosslinking of natural rubber with organic peroxides, *Journal of Appl. Polymer Science*, **43**, 23-33.
- [40] **Mullins, L.**, 1959. Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part IV. Stress-strain behavior at large extensions, *Journal of Appl. Polymer Science*, **2**, 257-263.
- [41] **Hagen, R., Salmen, L., Stenberg, B.**, 1996. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Phys.*, **34**, 1997-2003.
- [42] **Prasath, R.A., Nanjundan, S., Pakula, T. and Klapper, M.**, 2004. Synthesis and characterization of calcium containing poly(urethane-eter)s, *European Polymer Journal*, **40**, 1767-1778.

- [43] **Crawford, D.M. and Escarsega, J.A.**, 2000. Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications, *Thermochimica Acta*, **357-358**, 161-168.
- [44] **Menard, K.P.**, 1999. Dynamic mechanical Analysis, A Practical Introduction, CRC, USA.
- [45] **Lu, H., Obeng, Y. and Richardson, K.A.**, 2003. Applicability of dynamic mechanical analysis for CMP polyurethane pad studies, *Materials Characterization*, **49**, 177-186.
- [46] **Tregub, A., Sorooshian, G.Hg.J. and Moinpour, M.**, 2005. Thermoanalytical characterization of thermoset polymers for chemical mechanical polishing, *Thermochimica Acta*, **439**, 44-51.
- [47] **Beugeling, T.**, 1979. The Interaction of Polymer Surfaces With Blood, *J. Poly. Sci., Poly. Symp.*, **66**, 419.
- [48] **Zlatanic, A., Petrovic Z.S., Dusek, K.**, 2002. Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks, *Biomacromolecules*, **3**, 1048-1056.

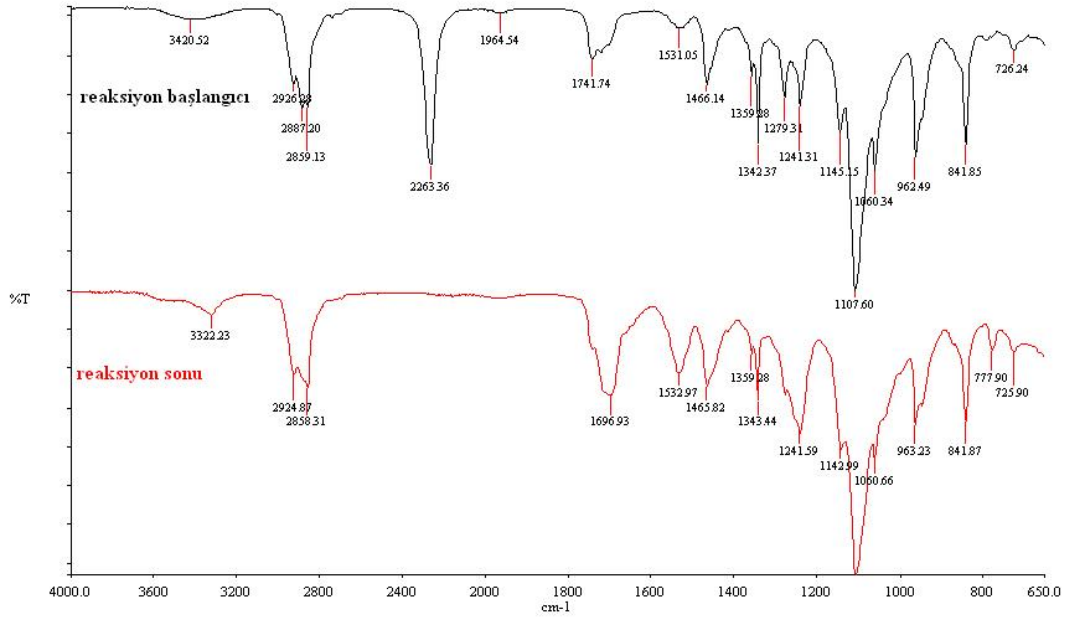
EKLER



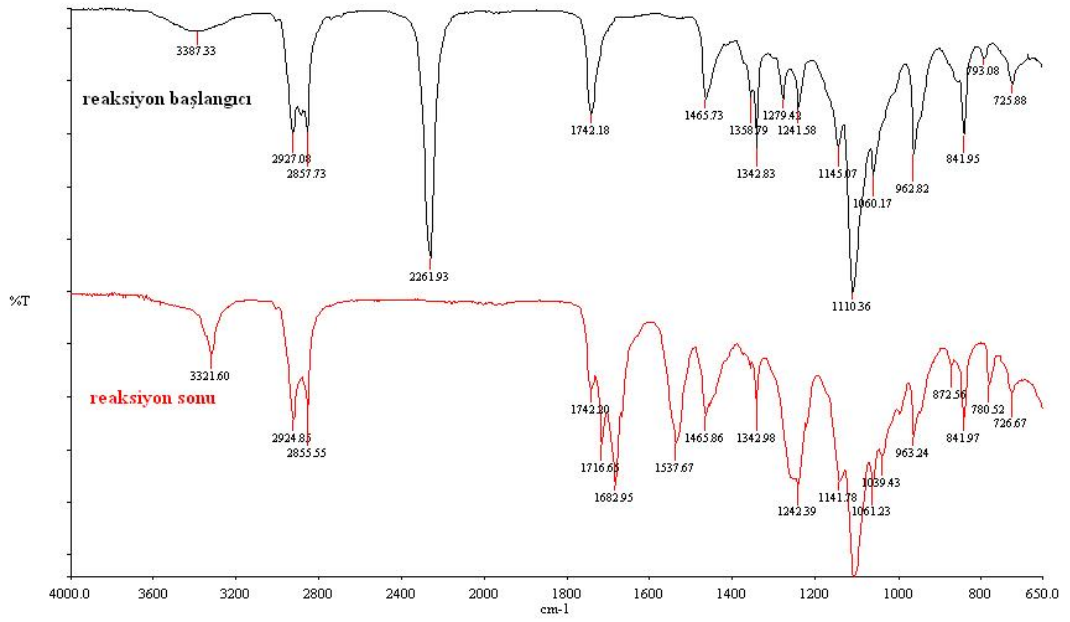
Şekil A1. PU0NC' nin FT-IR Spektrumu



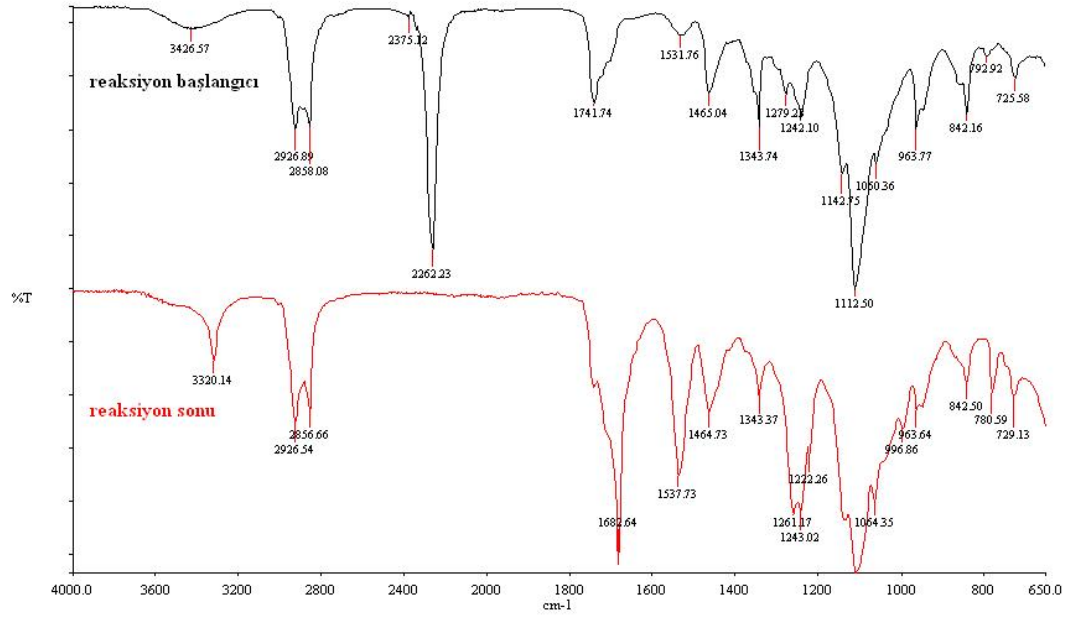
Şekil A2. PU30NC' nin FT-IR Spektrumu



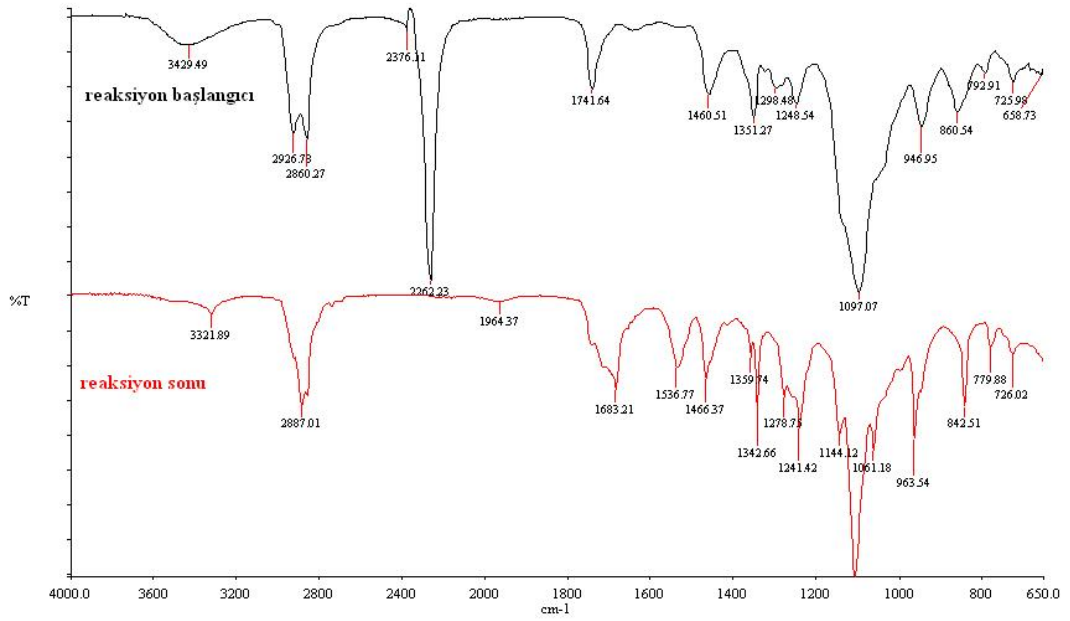
Şekil A3. PU30WC' nin FT-IR Spektrumu



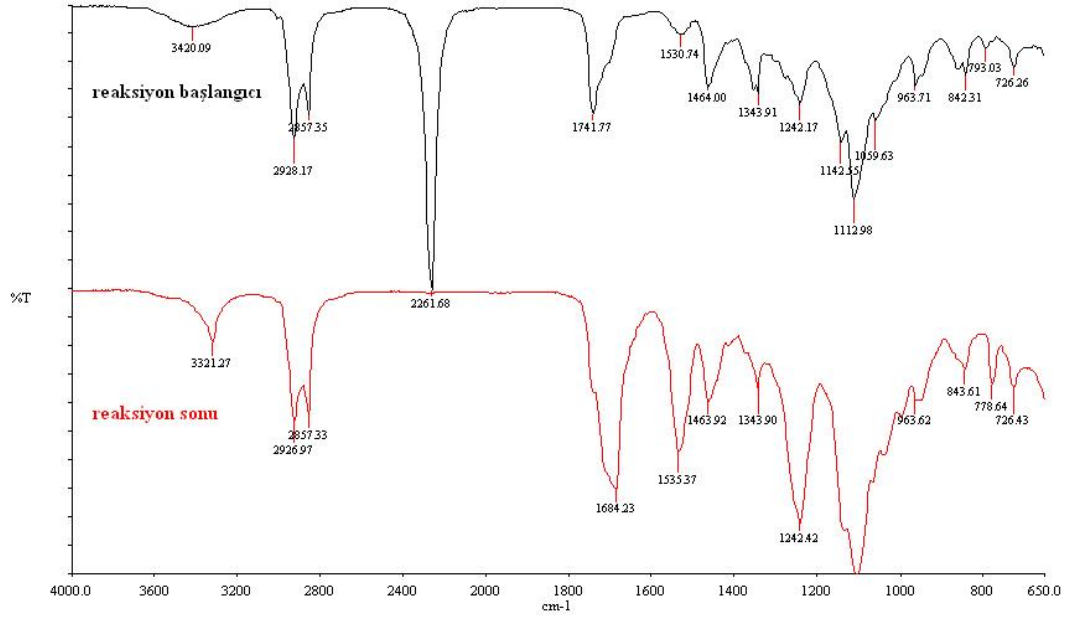
Şekil A4. PU50NC' nin FT-IR Spektrumu



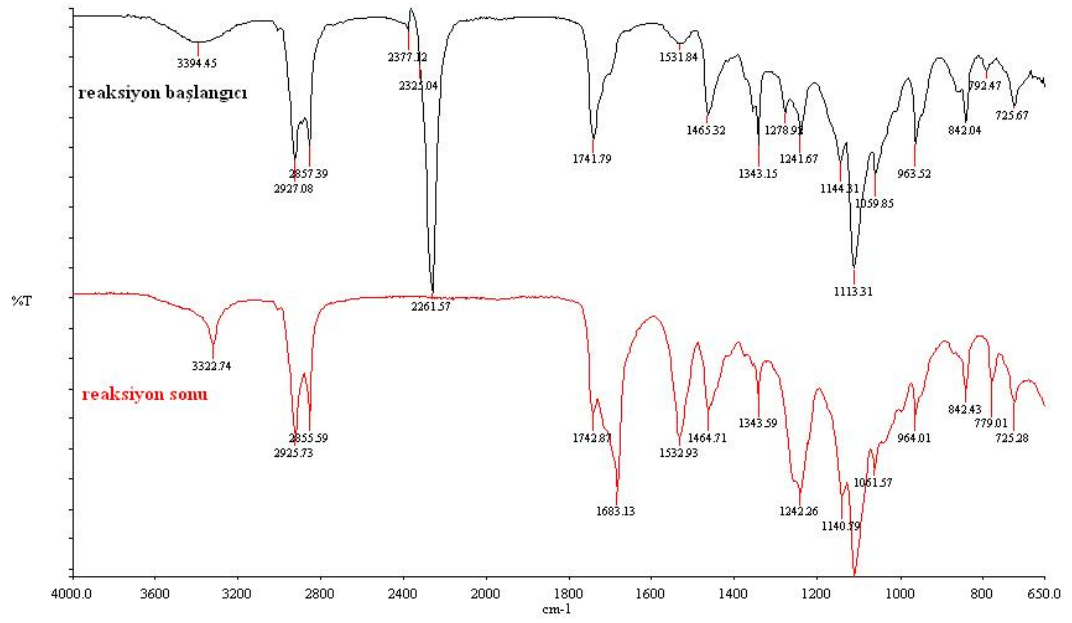
Şekil A5. PU50WC' nin FT-IR Spektrumu



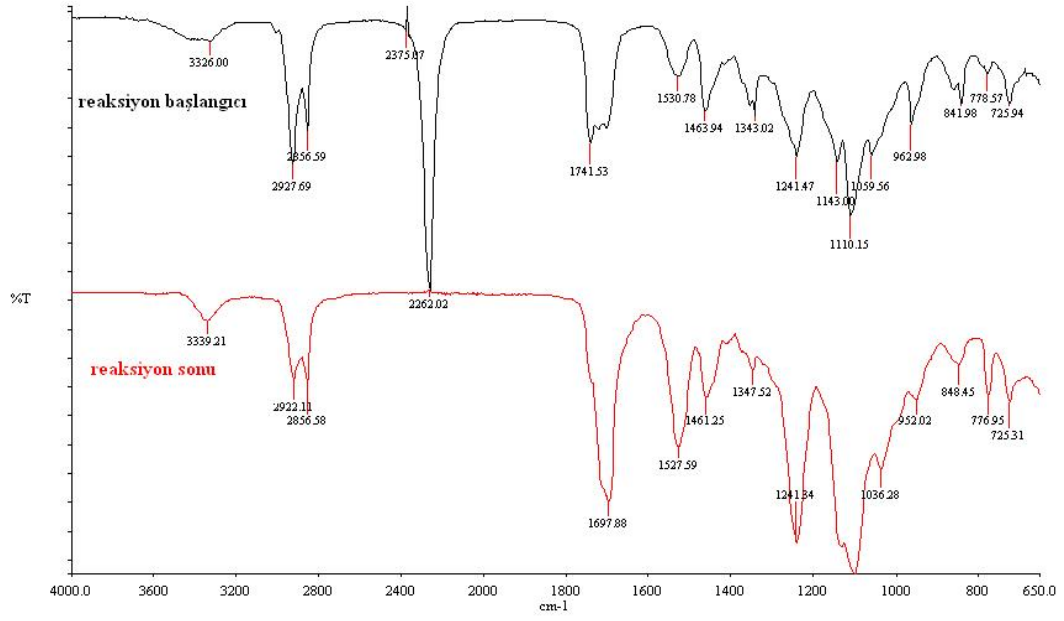
Şekil A6. PU60NC' nin FT-IR Spektrumu



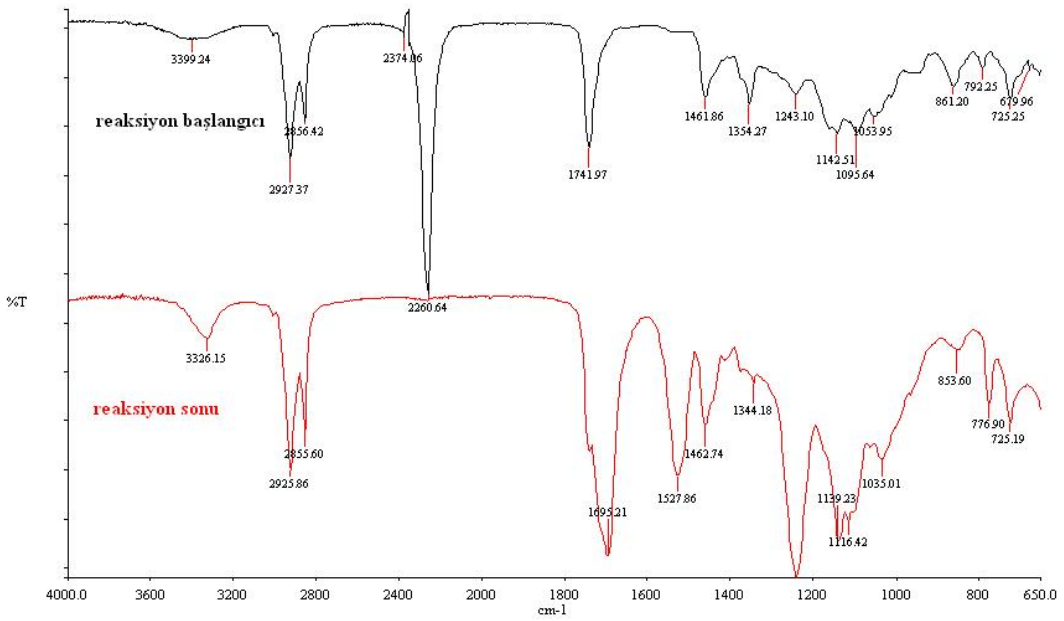
Şekil A7. PU60WC' nin FT-IR Spektrumu



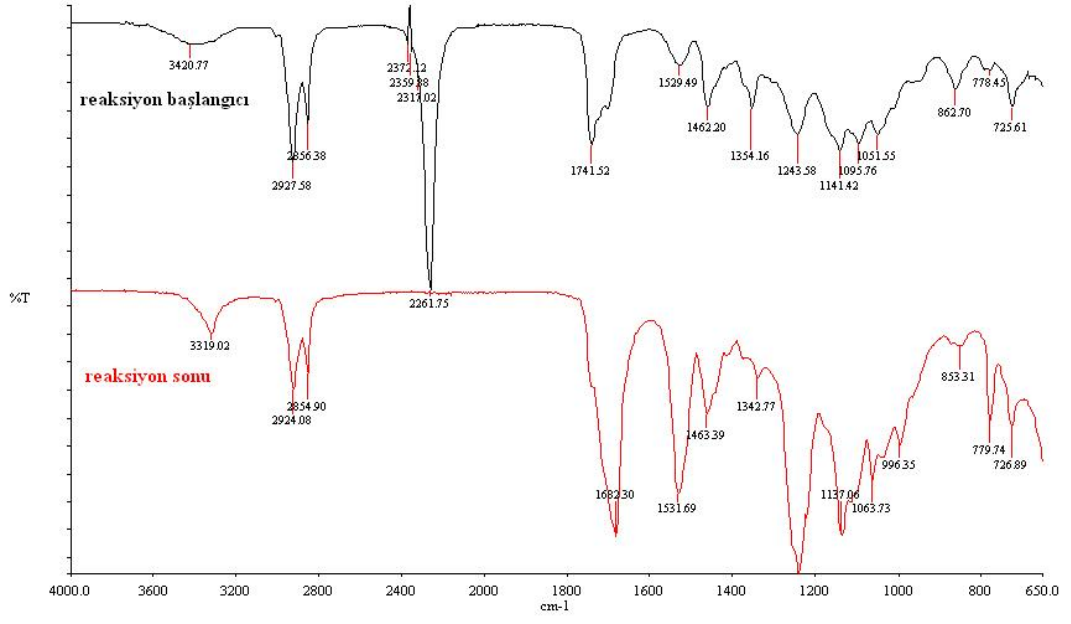
Şekil A8. PU70NC' nin FT-IR Spektrumu



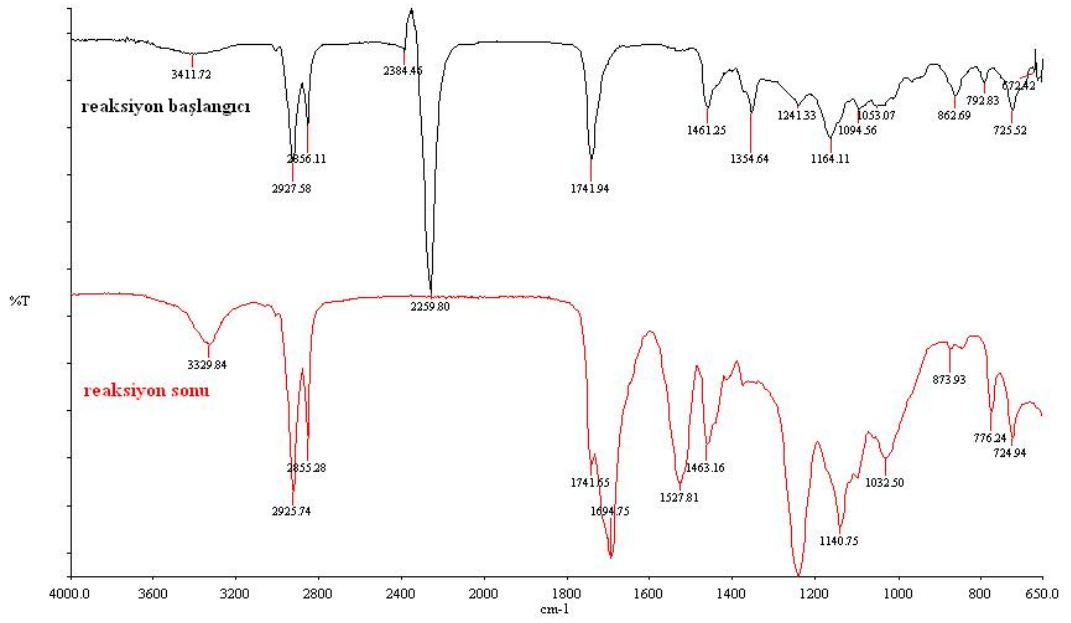
Şekil A9. PU70WC' nin FT-IR Spektrumu



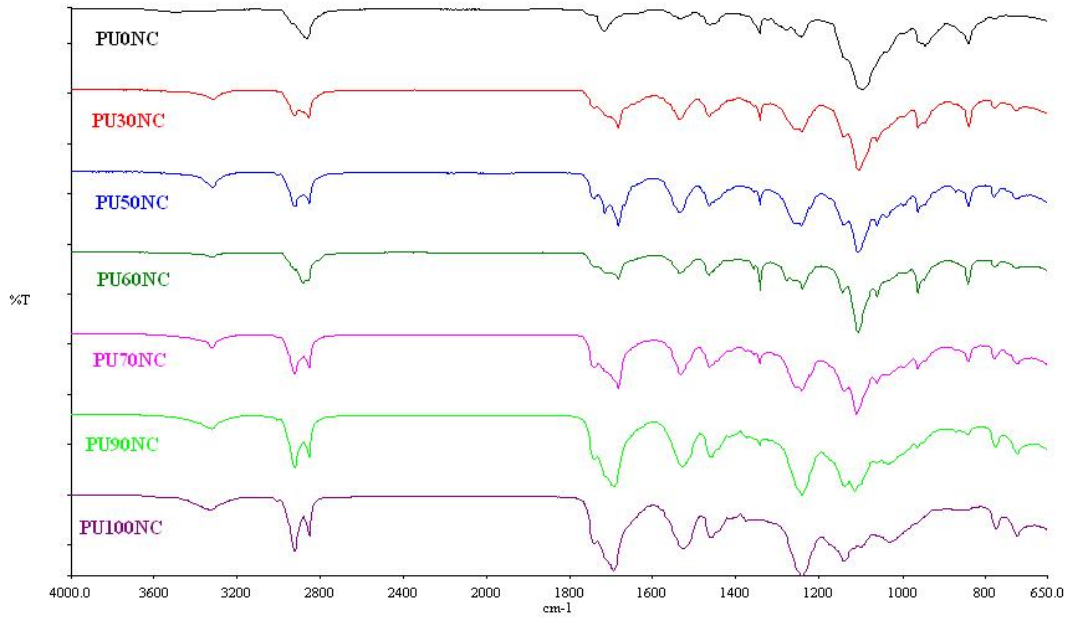
Şekil A10. PU90NC' nin FT-IR Spektrumu



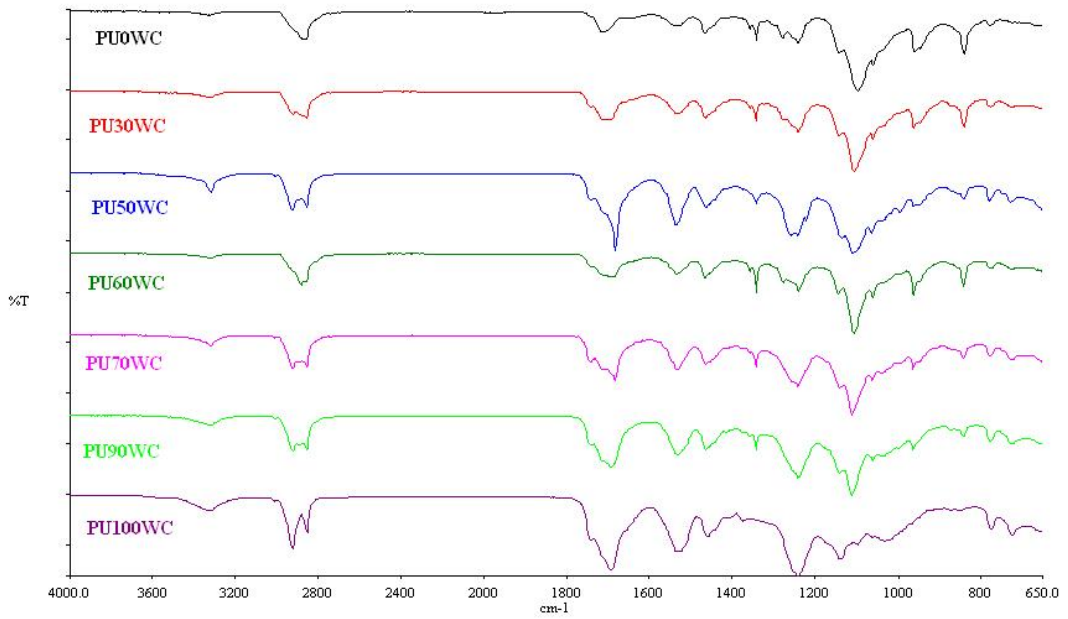
Şekil A11. PU90WC' nin FT-IR Spektrumu



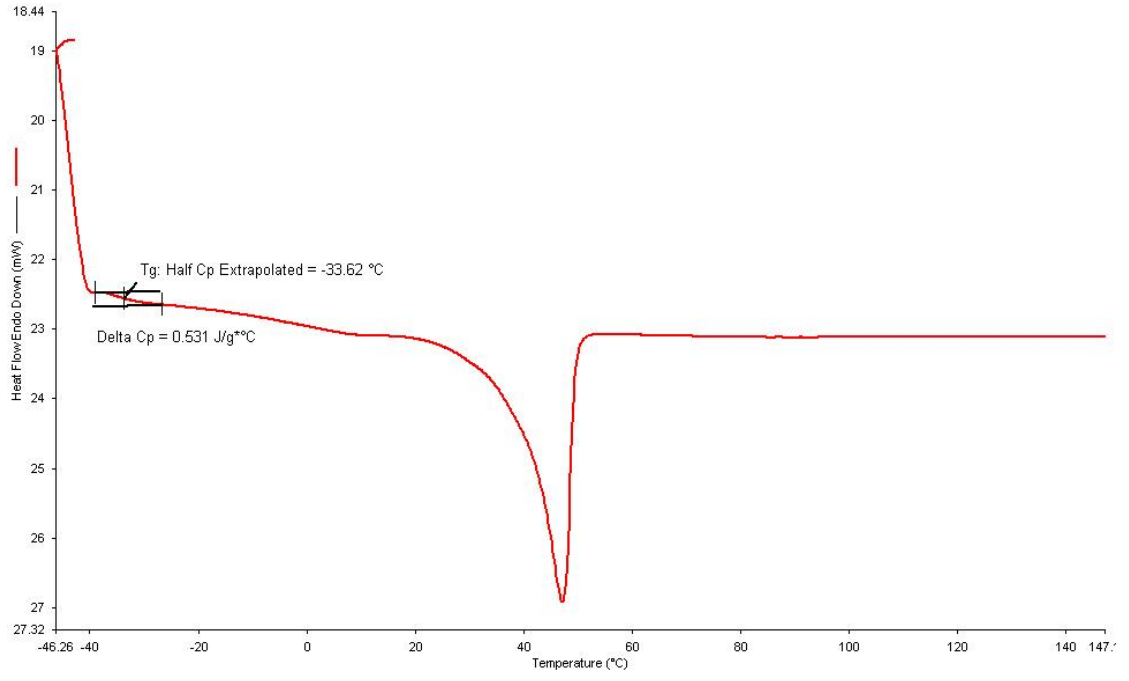
Şekil A12. PU100NC' lerin FT-IR Spektrumu



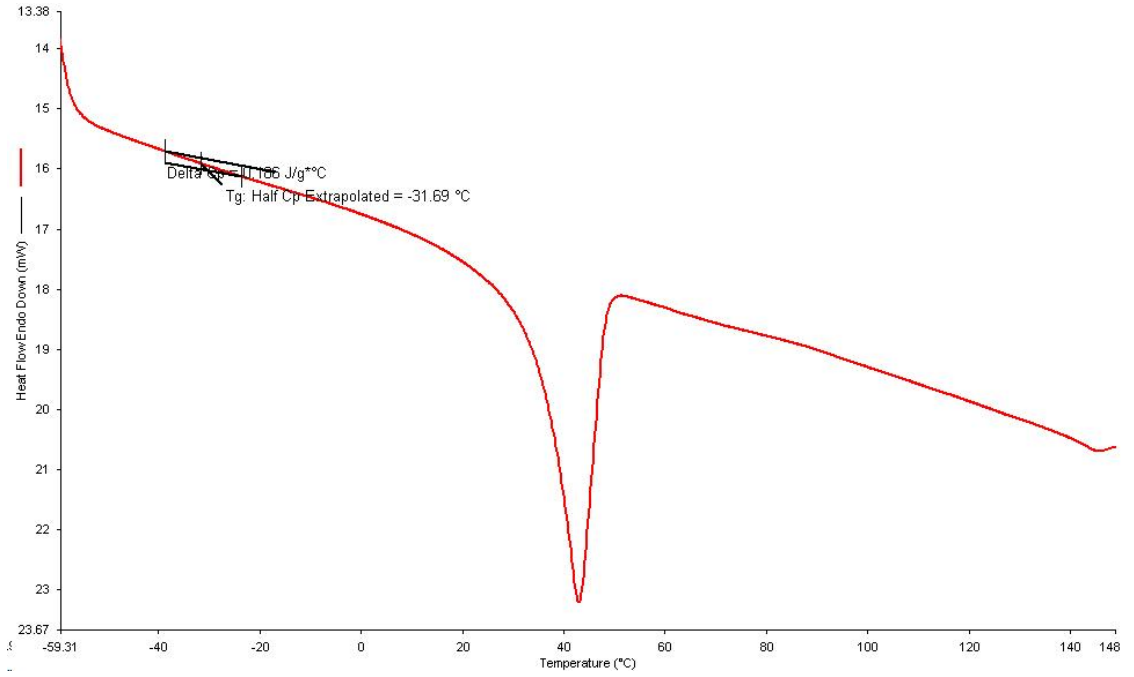
Şekil A13. Katalizörsüz polimerlerin FT-IR Spektrumu



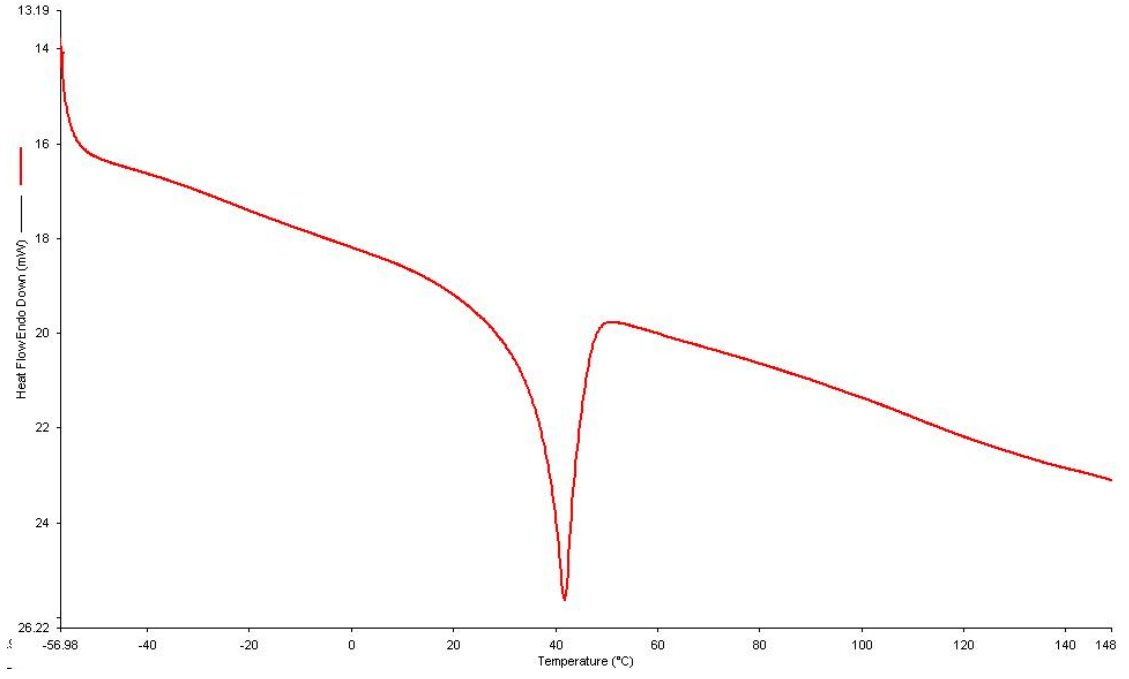
Şekil A14. Katalizörlü polimerlerin FT-IR Spektrumu



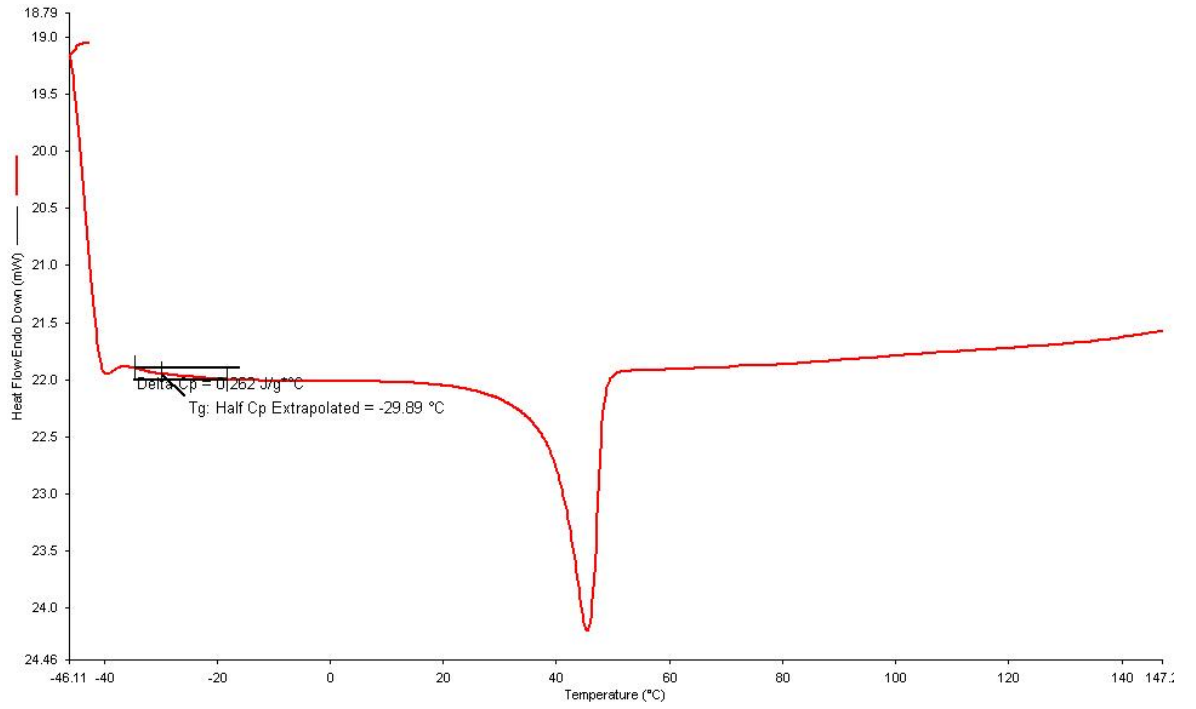
Şekil B1. PU0NC' nin DSC Termogramı



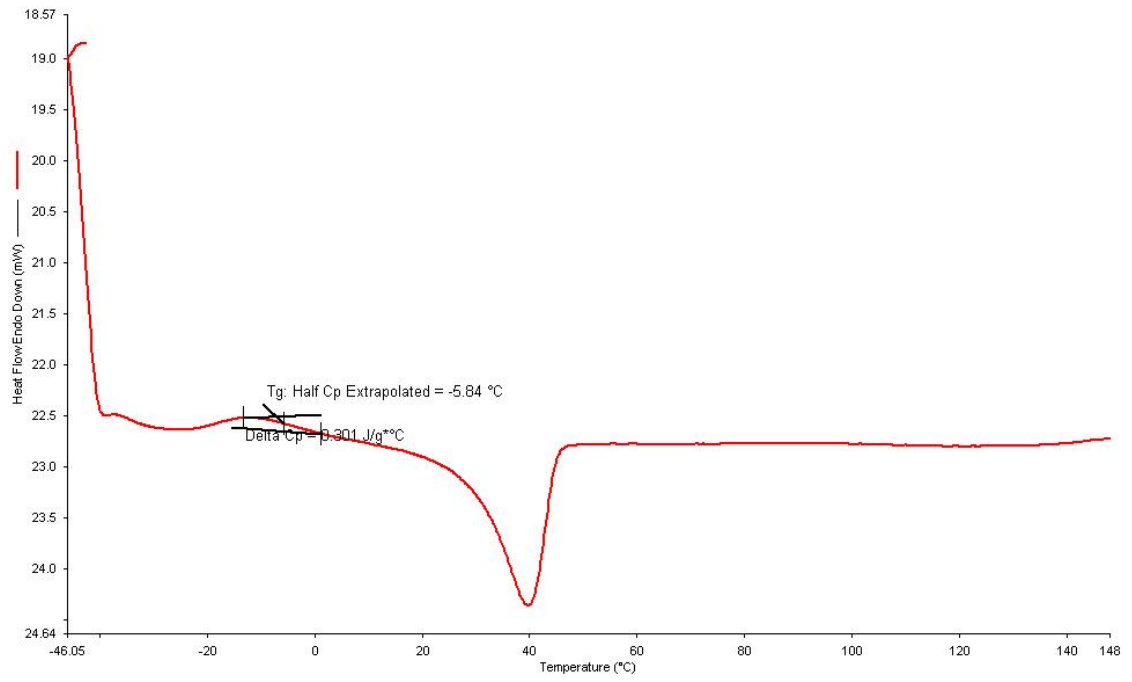
Şekil B2. PU30NC' nin DSC Termogramı



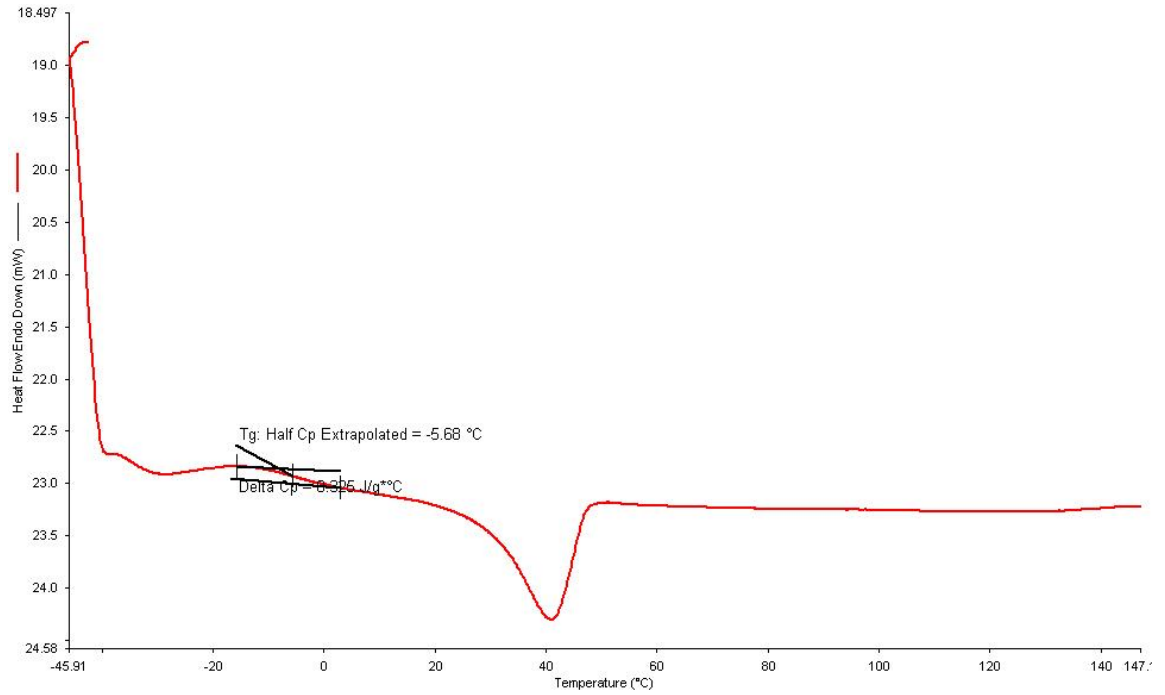
Şekil B3. PU30WC' nin DSC Termogramı



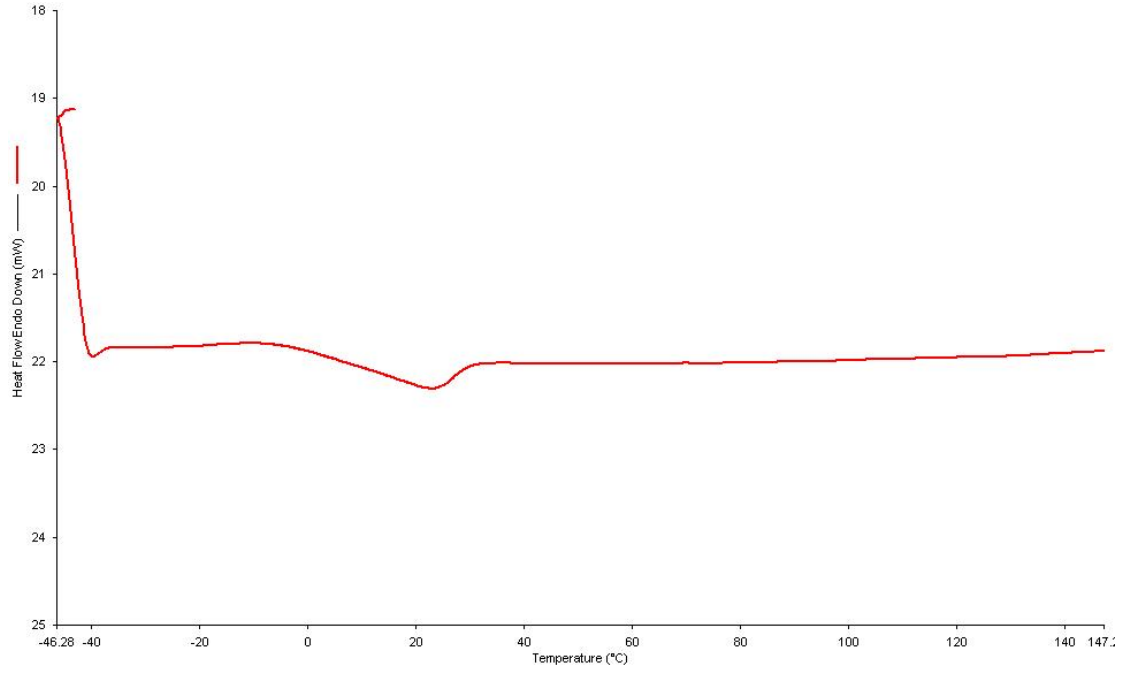
Şekil B4. PU50NC' nin DSC Termogramı



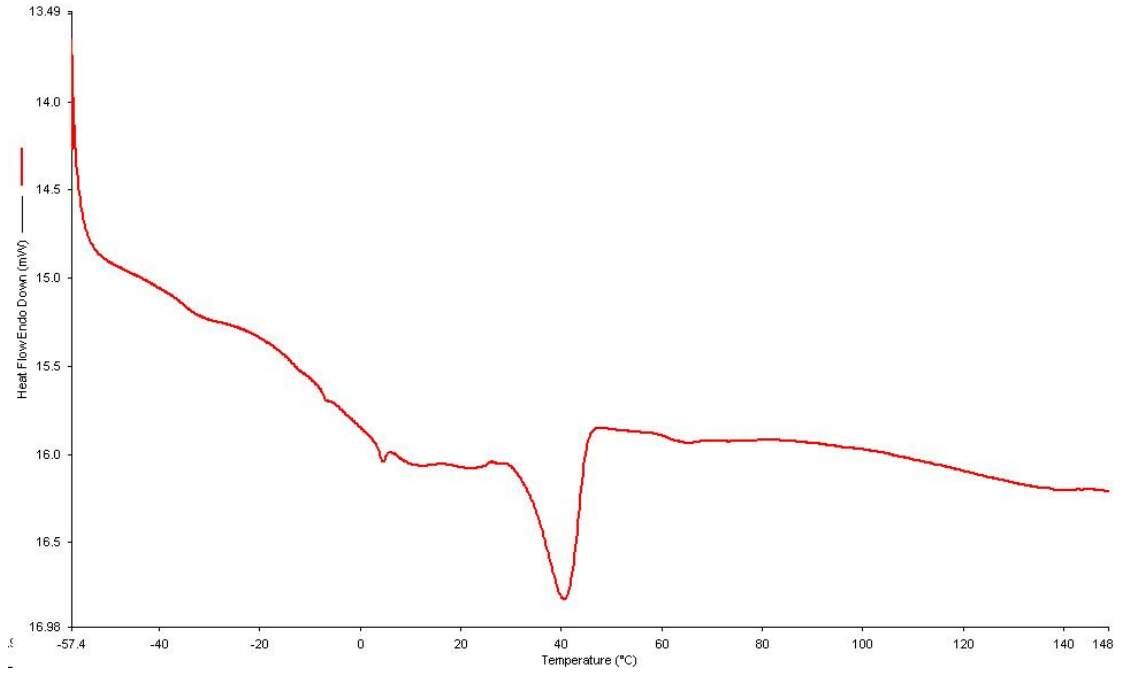
Şekil B5. PU50WC' nin DSC Termogramı



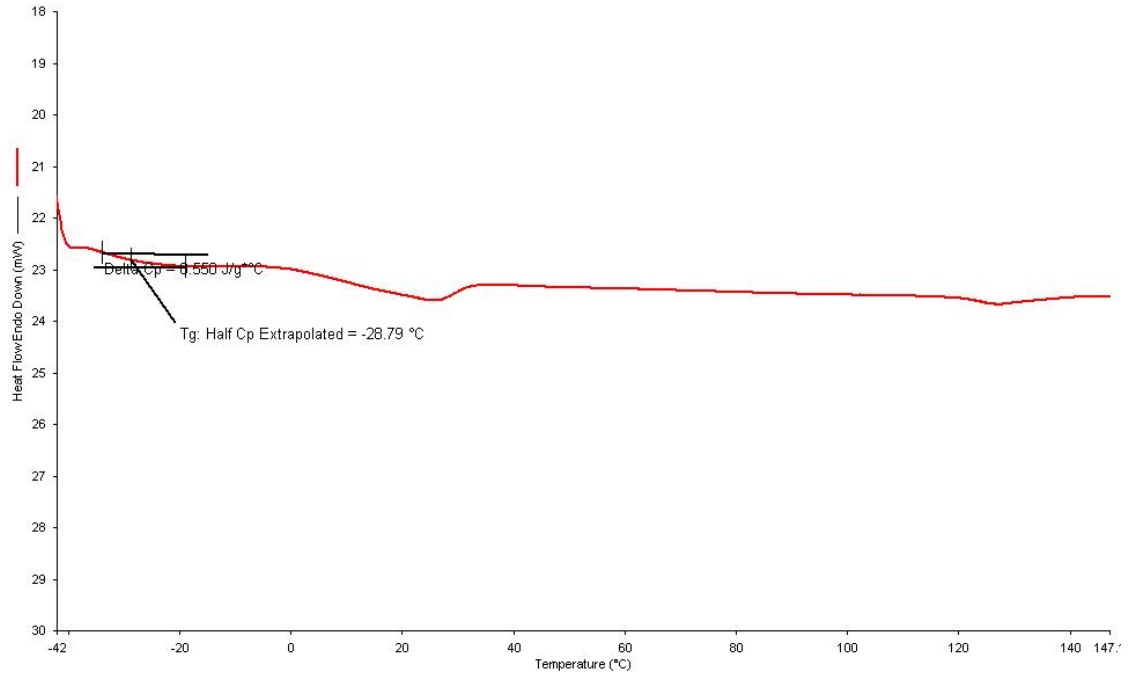
Şekil B6. PU60NC' nin DSC Termogramı



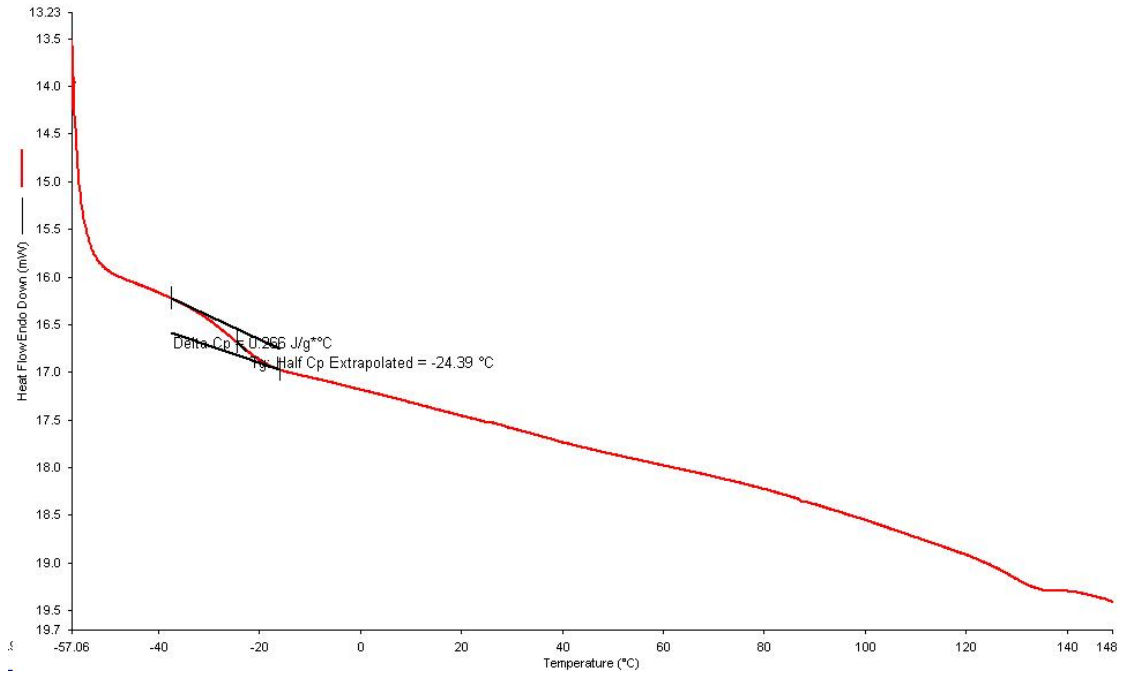
Şekil B7. PU60WC' nin DSC Termogramı



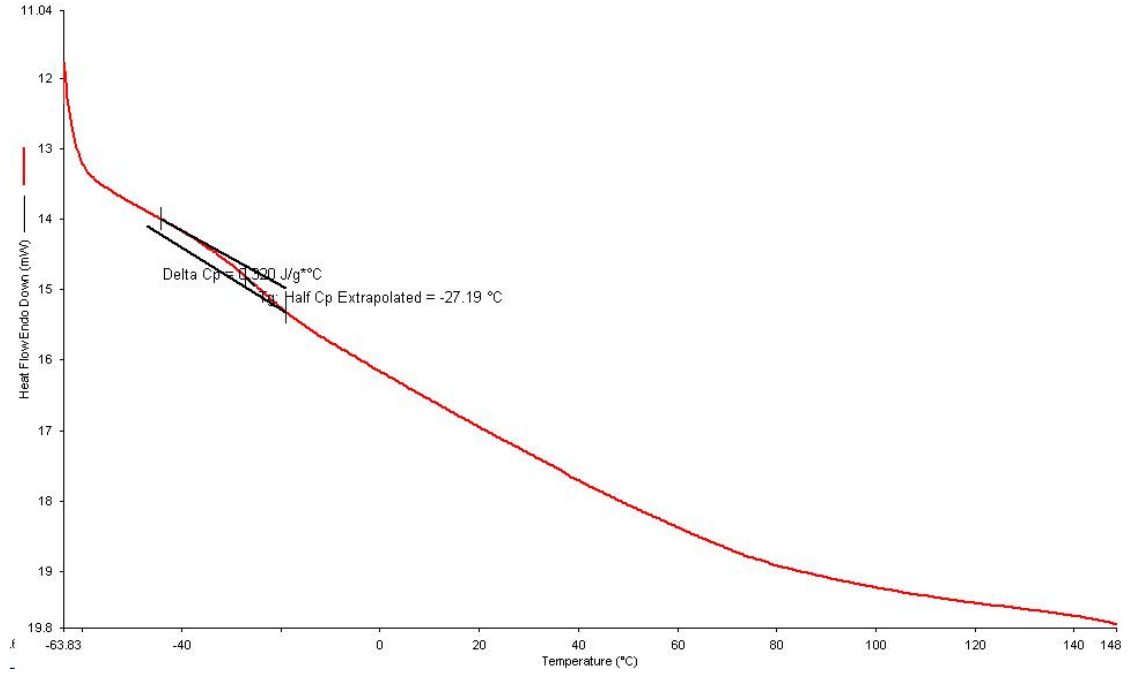
Şekil B8. PU70NC' nin DSC Termogramı



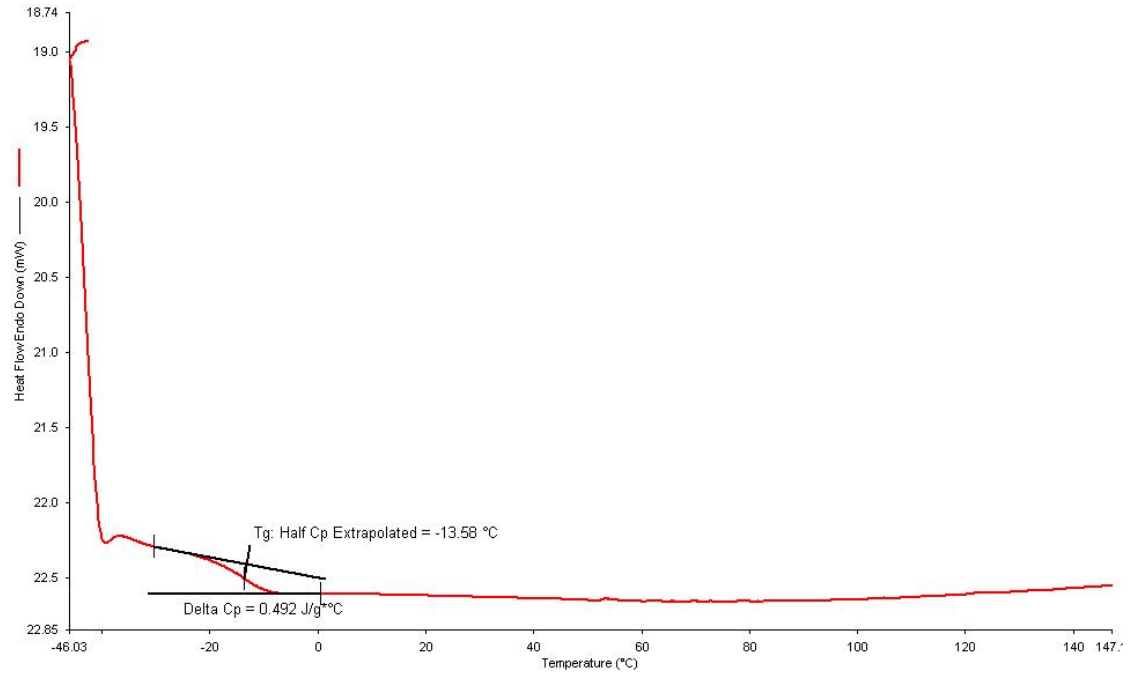
Şekil B9. PU70WC' nin DSC Termogramı



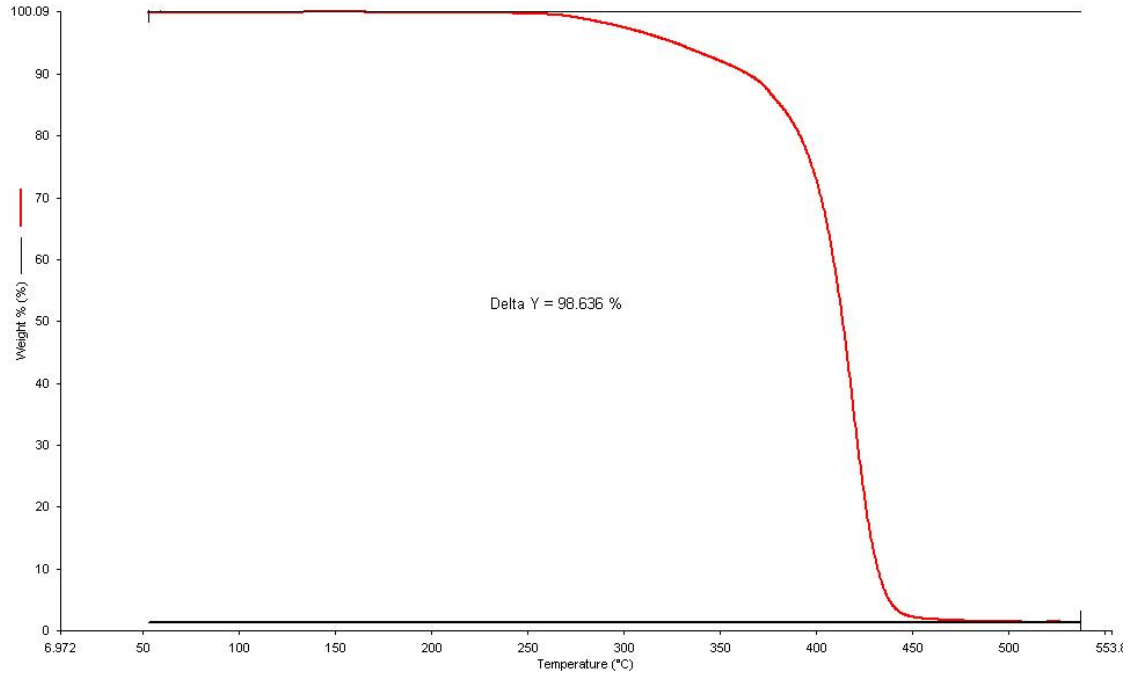
Şekil B10. PU90NC' nin DSC Termogramı



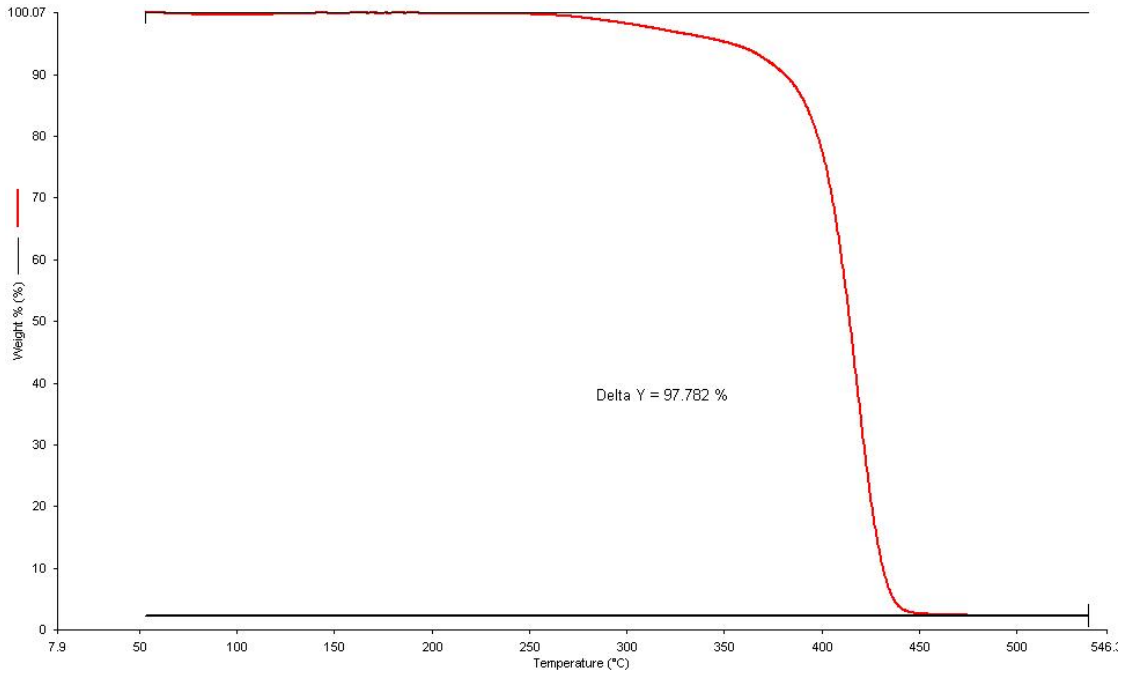
Şekil B11. PU90WC' nin DSC Termogramı



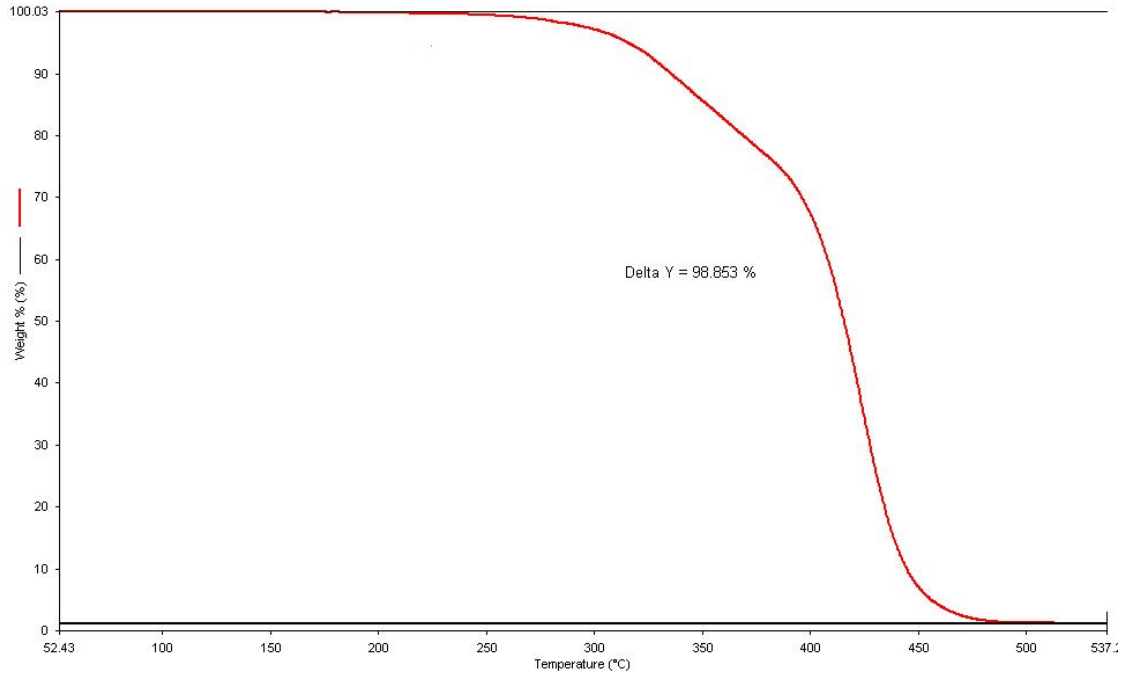
Şekil B12. PU100NC' nin DSC Termogramı



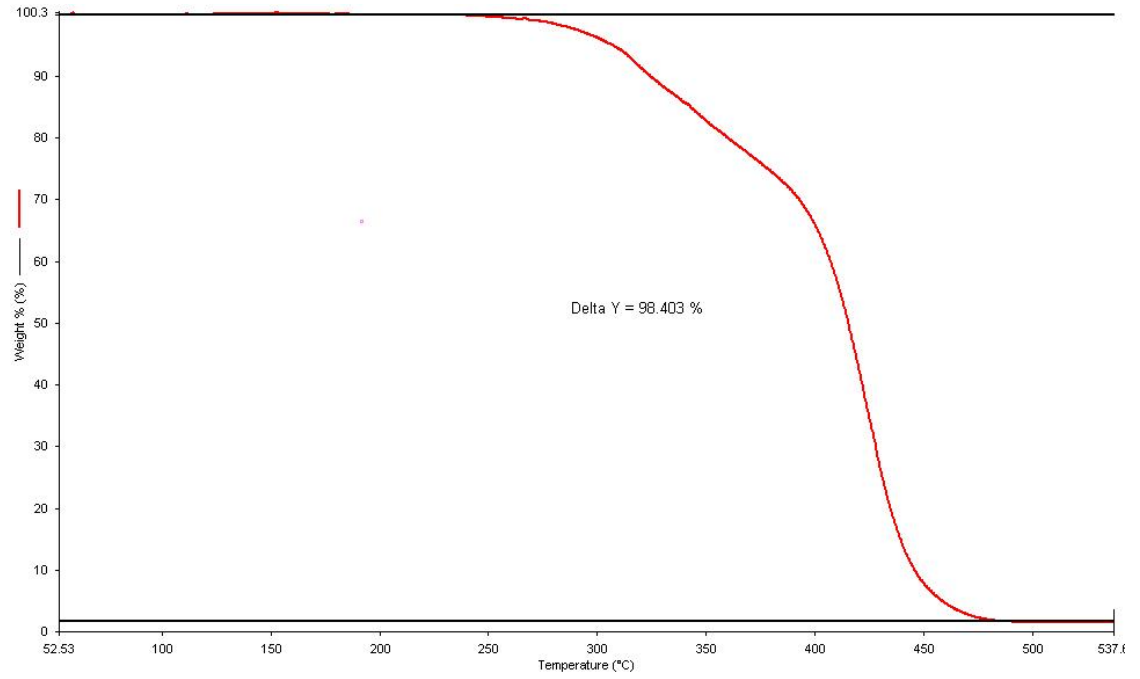
Şekil C1. PU0NC' nin TGA Termogramı



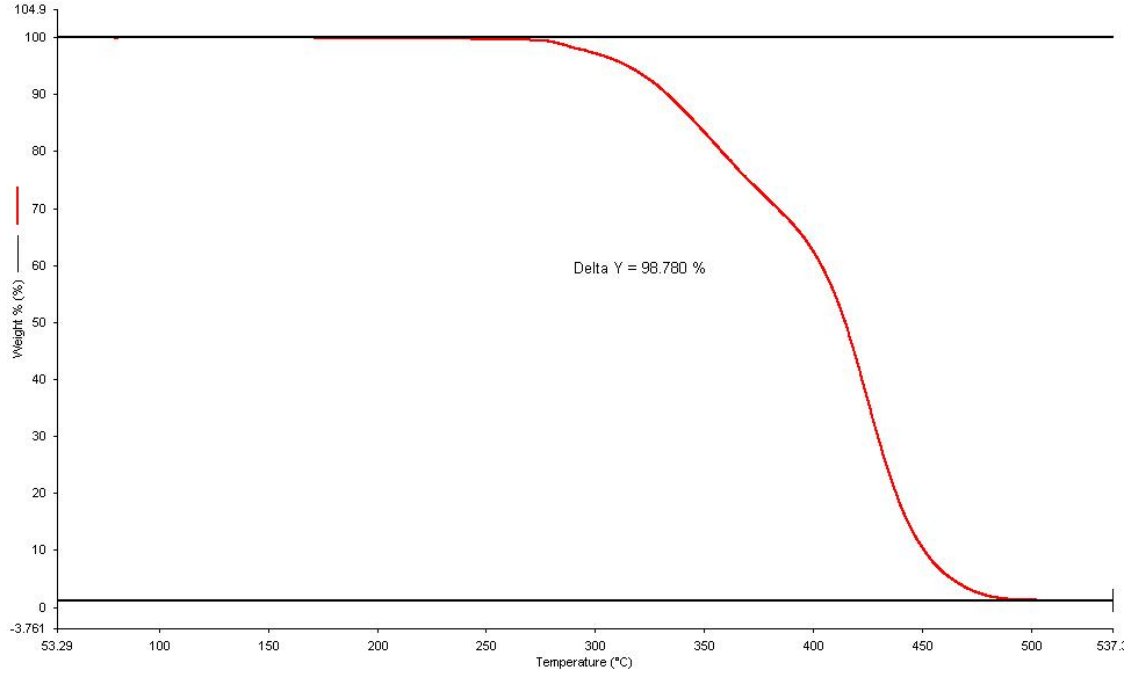
Şekil C2. PU0WC' nin TGA Termogramı



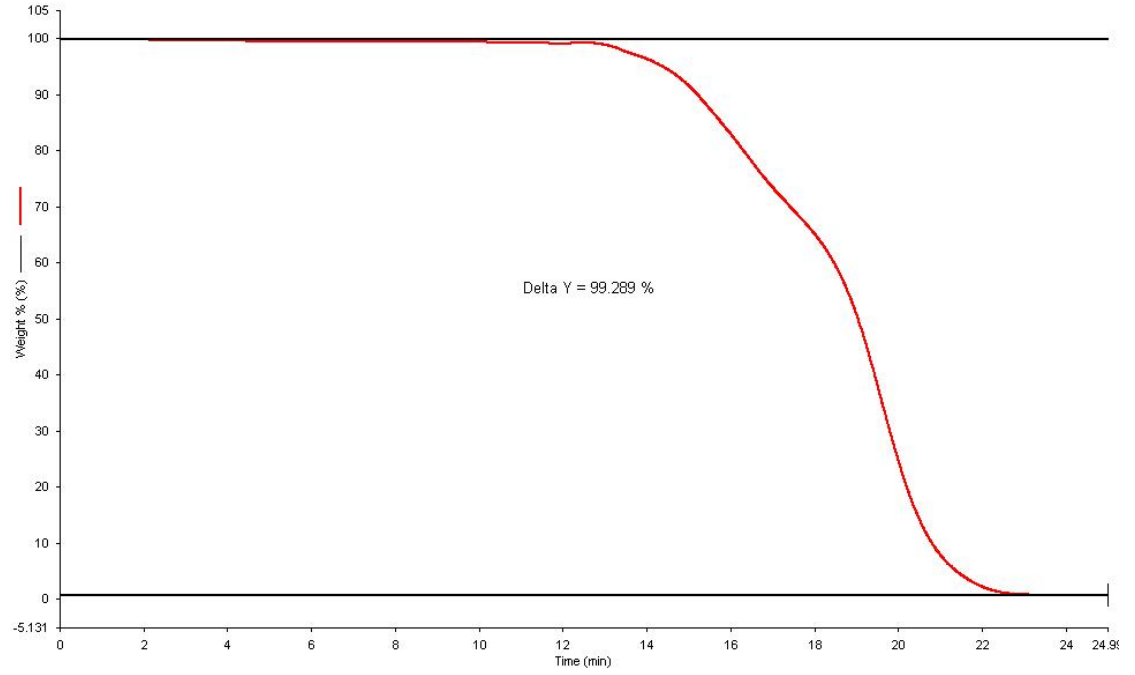
Şekil C3. PU30NC' nin TGA Termogramı



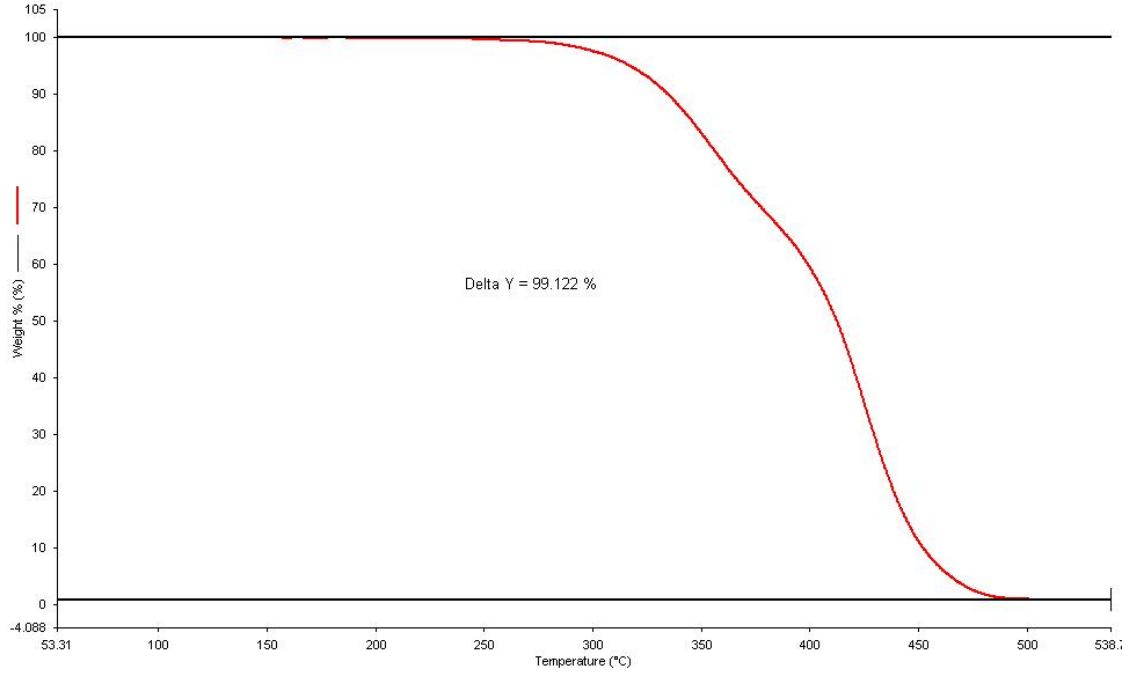
Şekil C4. PU30WC' nin TGA Termogramı



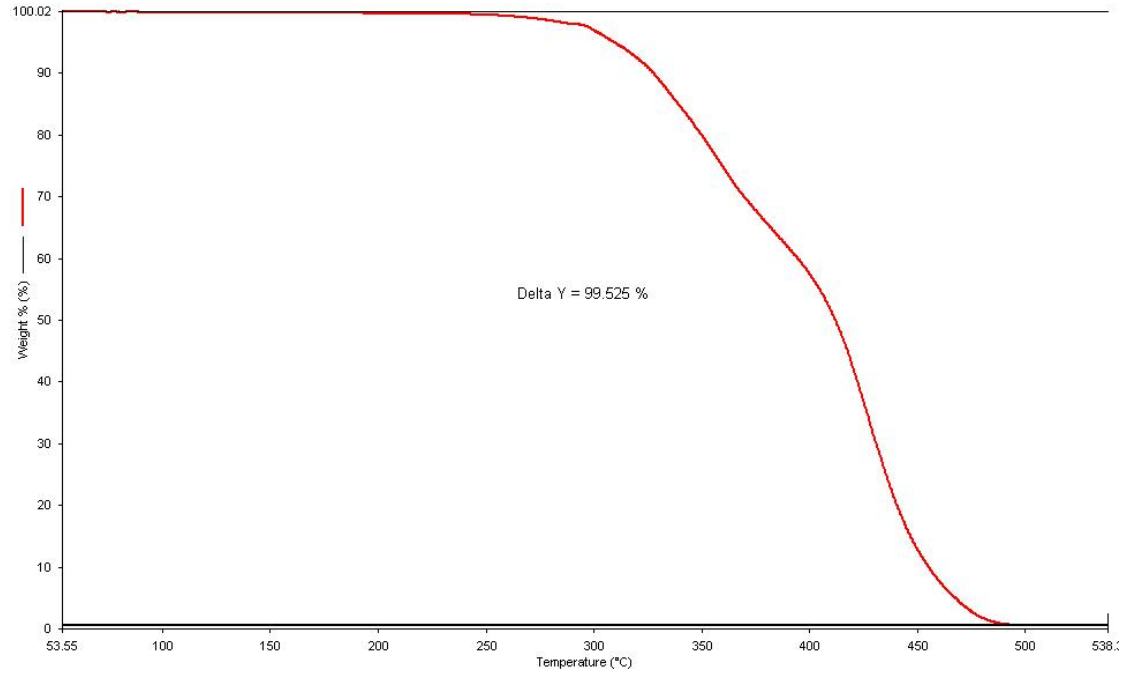
Şekil C5. PU50NC' nin TGA Termogramı



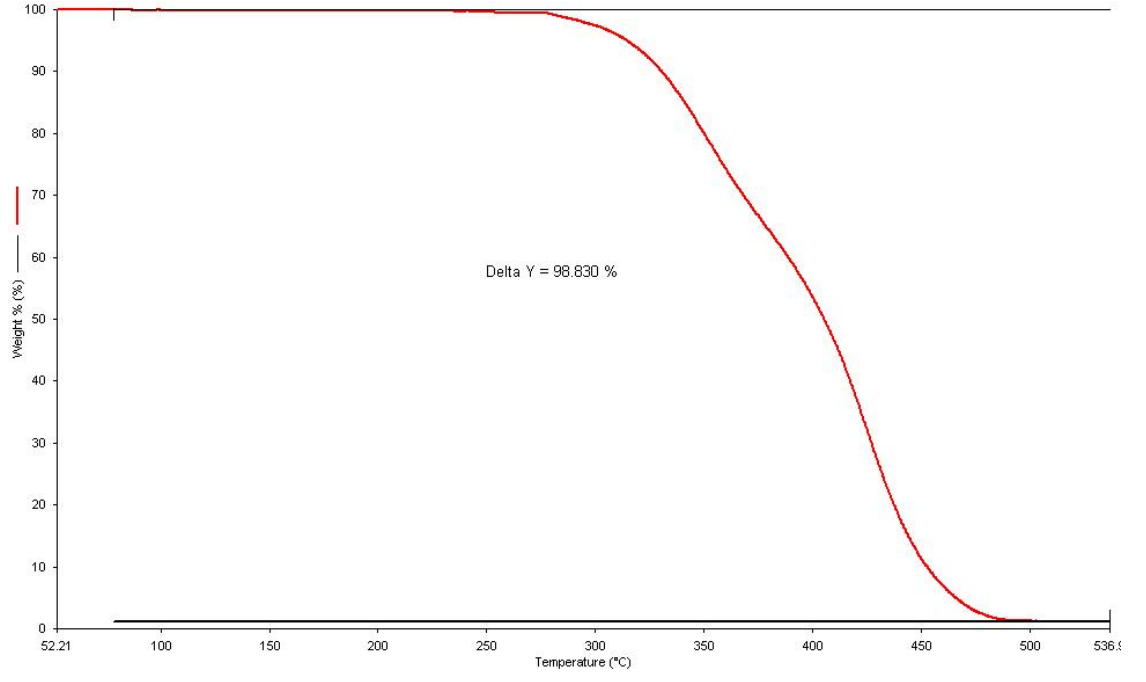
Şekil C6. PU50WC' nin TGA Termogramı



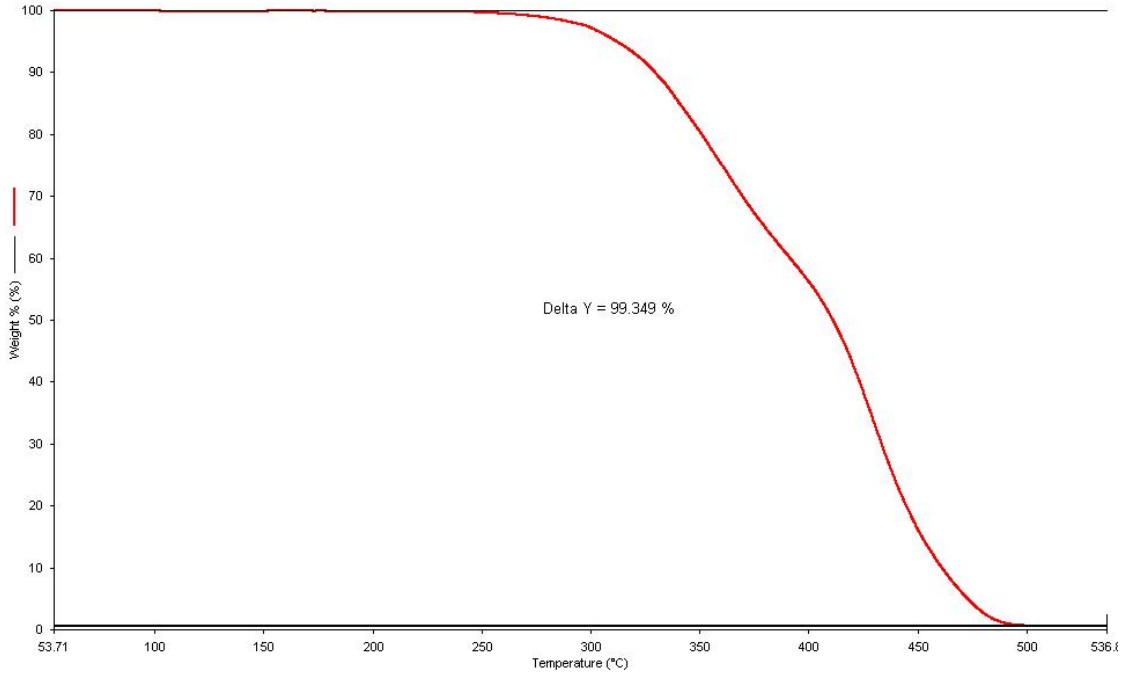
Şekil C7. PU60NC' nin TGA Termogramı



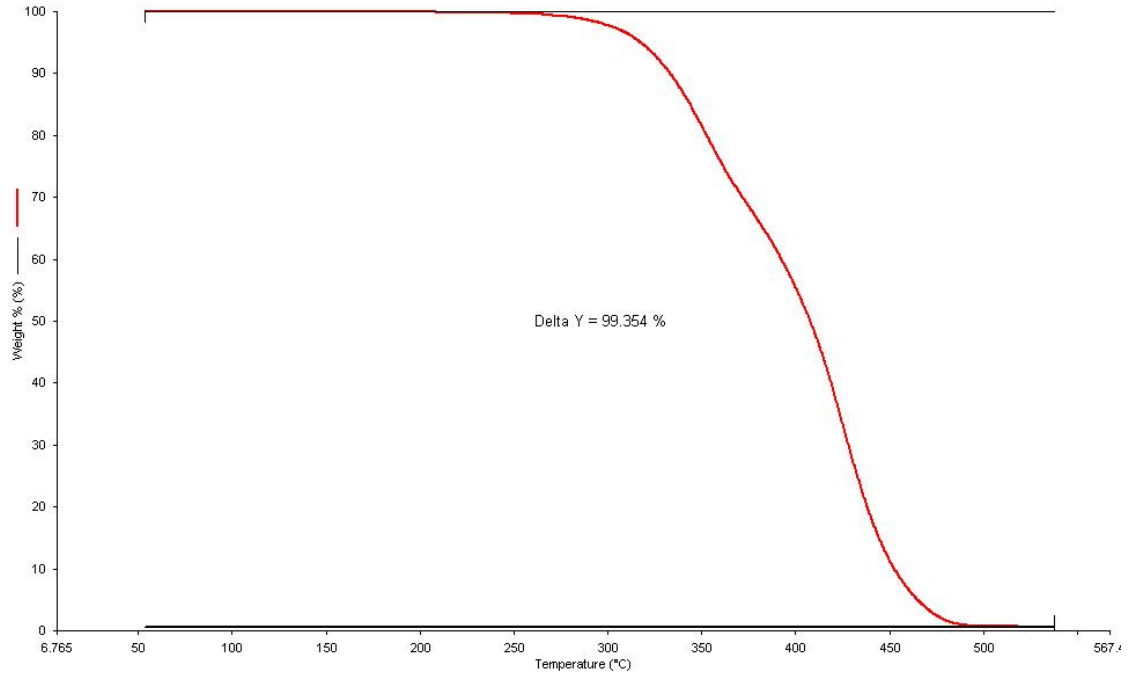
Şekil C8. PU60WC' nin TGA Termogramı



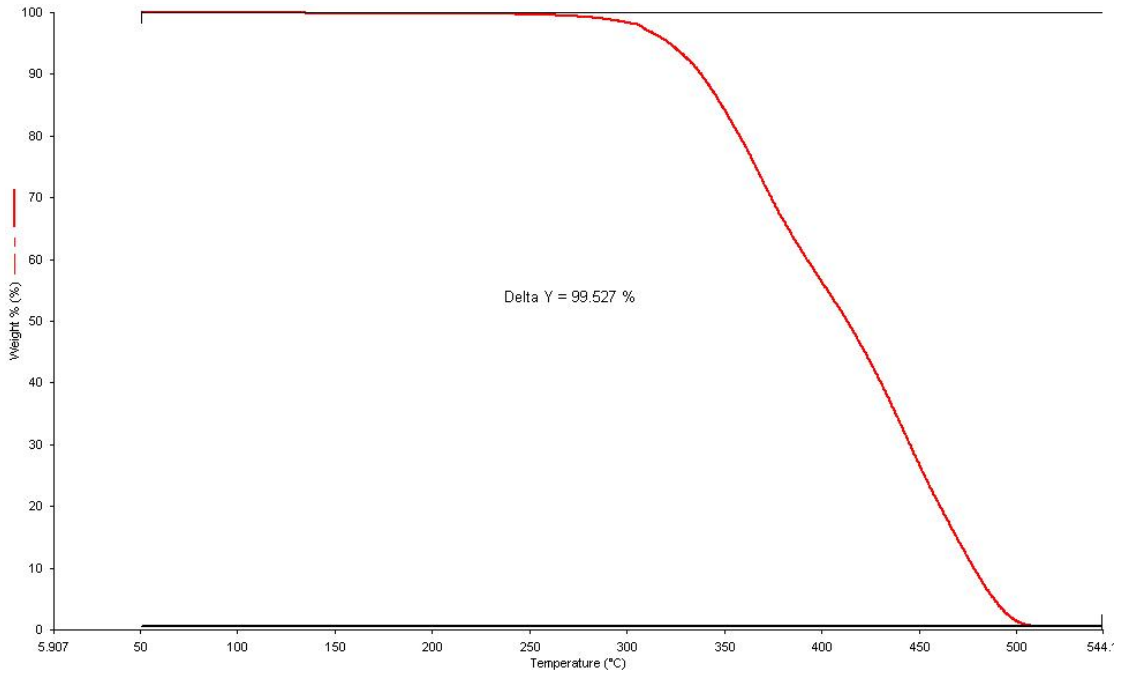
Şekil C9. PU70NC' nin TGA Termogramı



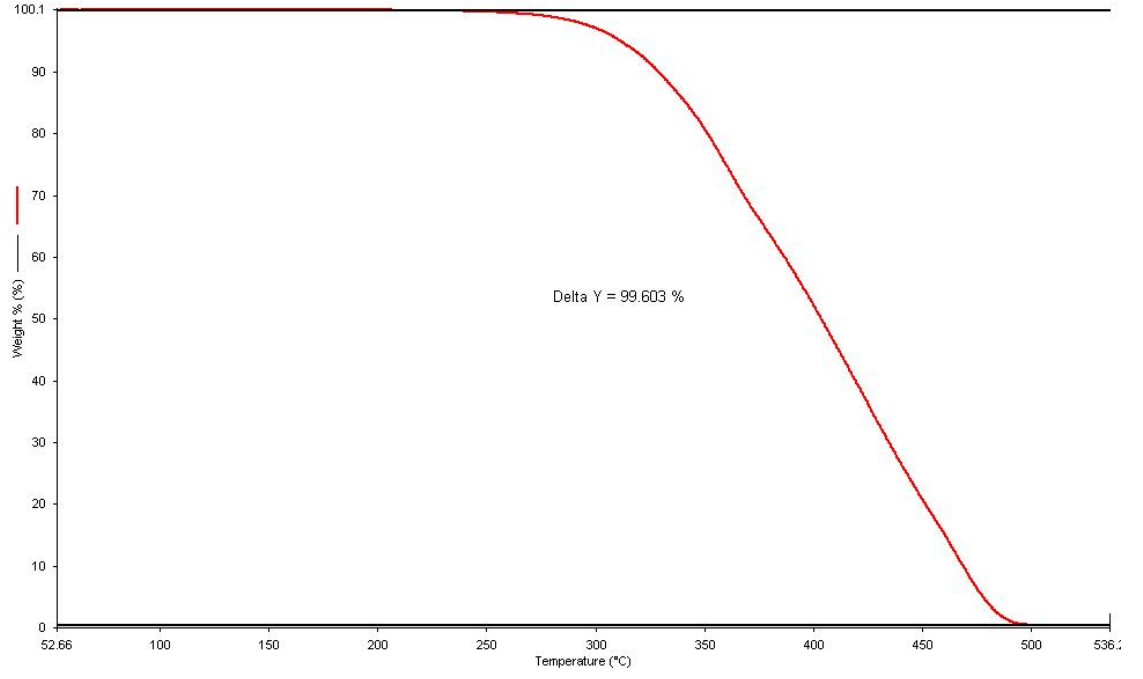
Şekil C10. PU70WC' nin TGA Termogramı



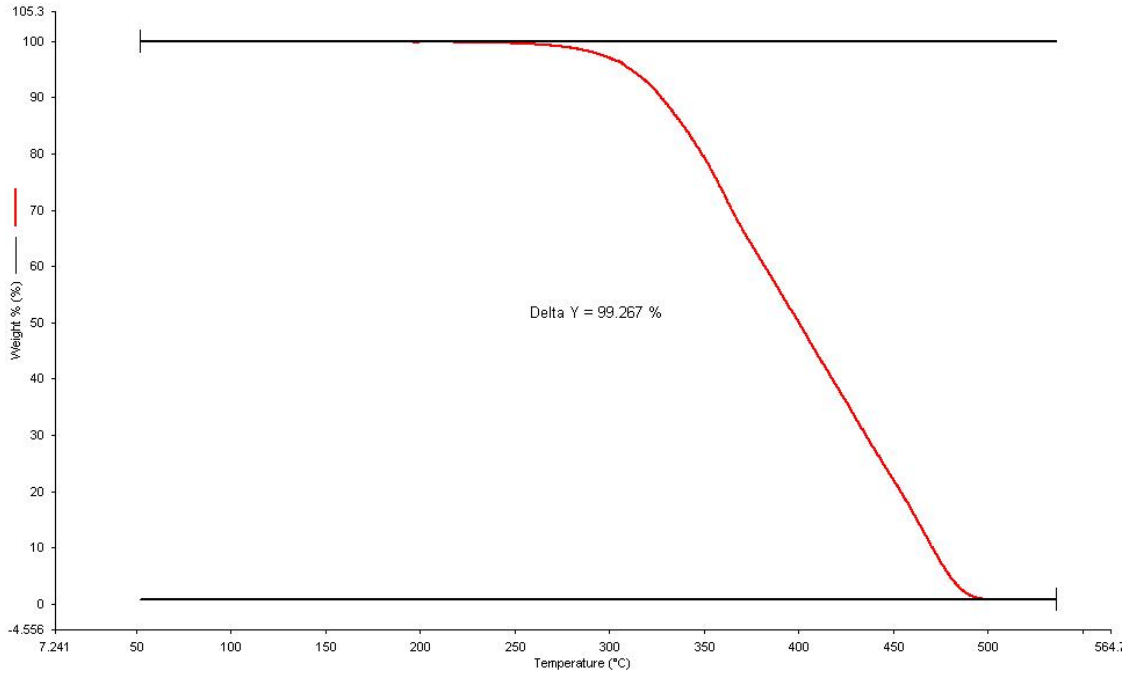
Şekil C11. PU90NC' nin TGA Termogramı



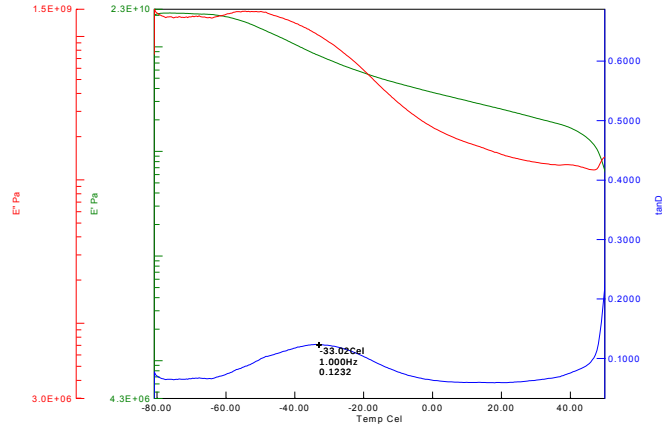
Şekil C12. PU90WC' nin TGA Termogramı



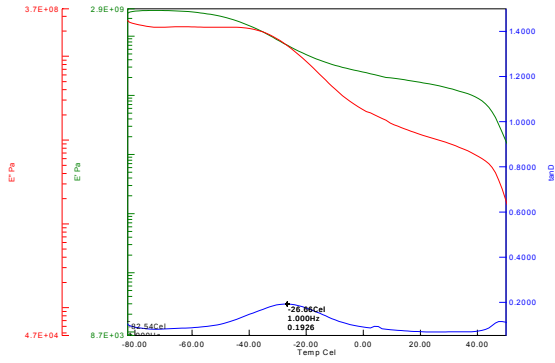
Şekil C13. PU100NC' nin TGA Termogramı



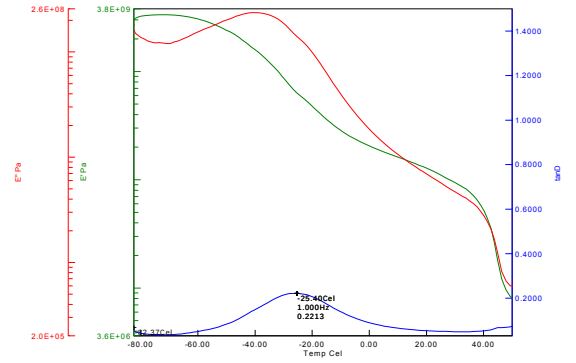
Şekil C14. PU100WC' nin TGA Termogramı



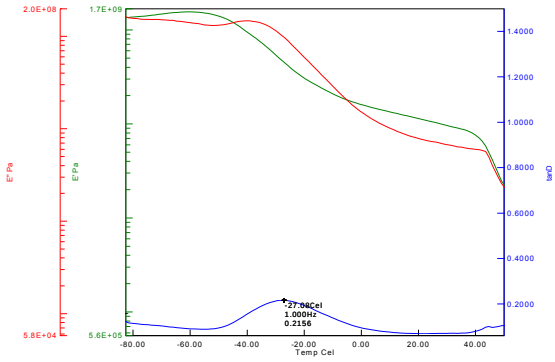
Şekil D1. PU0WC' nin DMA Grafiği



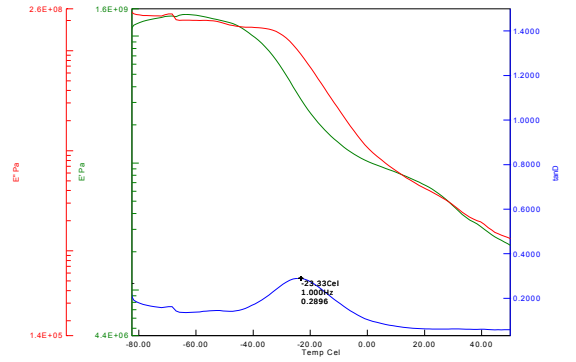
Şekil D2. PU30NC' nin DMA Grafiği



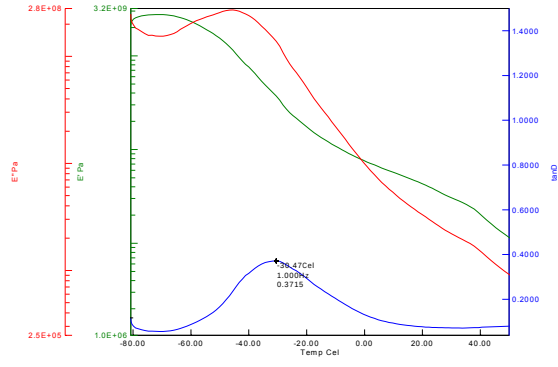
Şekil D3. PU30WC' nin DMA Grafiği



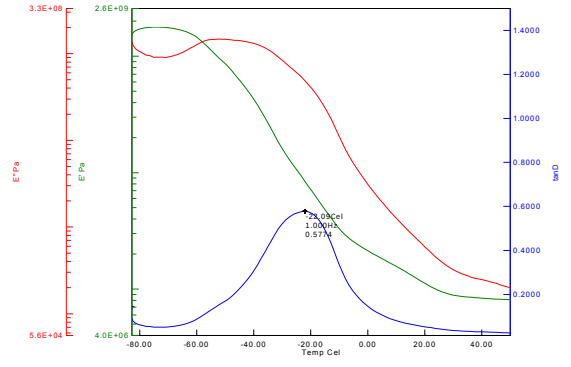
Şekil D4. PU50NC' nin DMA Grafiği



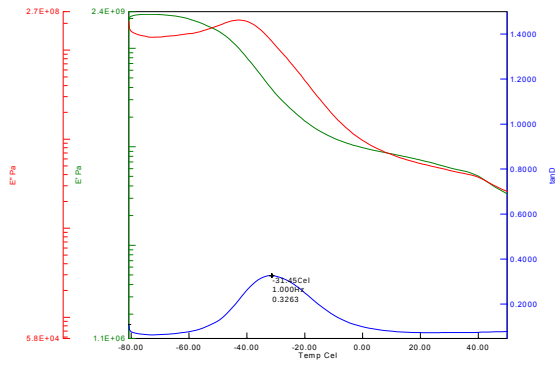
Şekil D5. PU50WC' nin DMA Grafiği



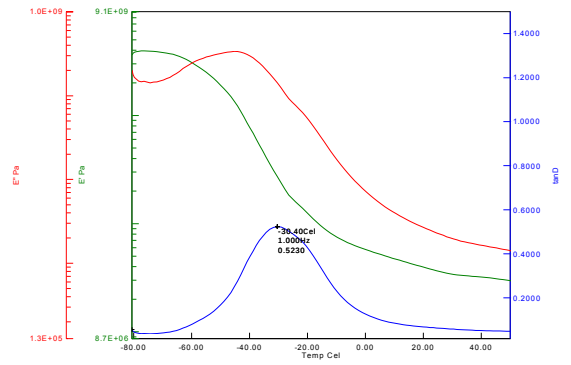
Şekil D6. PU60NC' nin DMA Grafiği



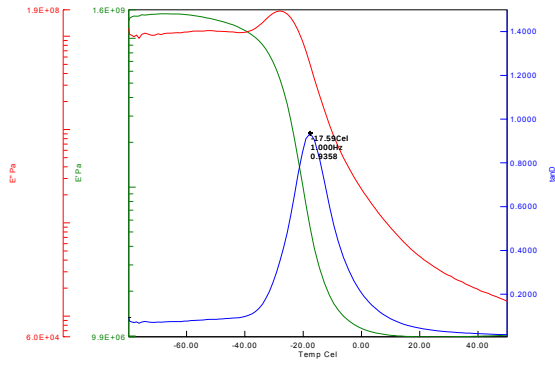
Şekil D7. PU60WC' nin DMA Grafiği



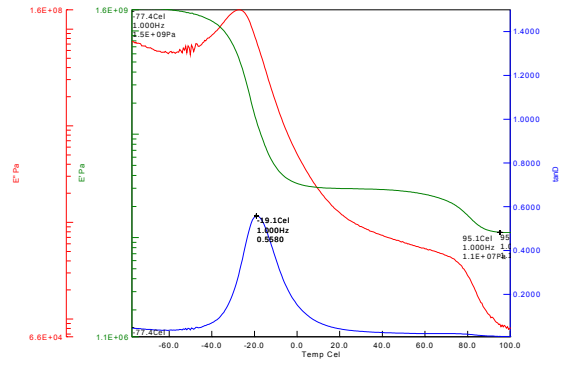
Şekil D8. PU70NC' nin DMA Grafiği



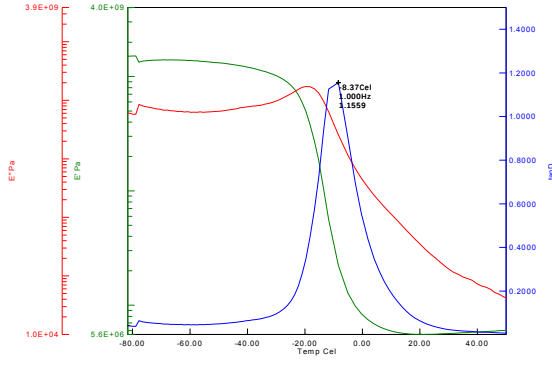
Şekil D9. PU70WC' nin DMA Grafiği



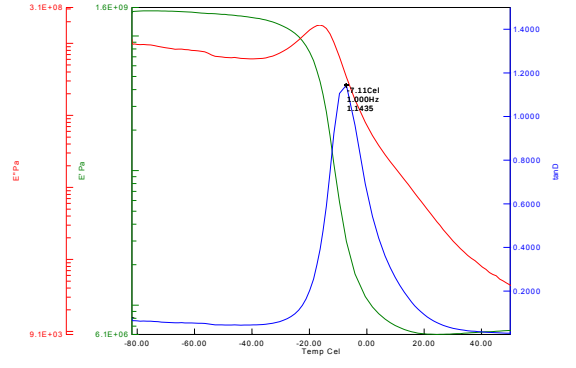
Şekil D10. PU90NC' nin DMA Grafiği



Şekil D11. PU90WC' nin DMA Grafiği



Şekil D12. PU100NC' nin DMA Grafiği



Şekil D13. PU100WC' nin DMA Grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Hüsniye Burcu Mutlu, 1982 yılında İstanbul'da doğmuştur. Özel Tekirdağ Fen Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2000 yılında İstanbul Üniversitesi (İ.Ü) Kimya Mühendisliği bölümünde akademik eğitime başlamış ve lisans eğitimini 2005 yılında İ.Ü'de tamamlamıştır. Lisans eğitimini takiben İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitime başlamıştır. 2007 yılında da İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisansını tamamlamıştır.