

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YARA ÖRTÜ MALZEMESİ UYGULAMALARI İÇİN YAĞ
ASİDİ TEMELLİ POLİÜRETAN FİMLERİN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Güncem GÜLTEKİN**

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2006

**YARA ÖRTÜ MALZEMESİ UYGULAMALARI İÇİN YAĞ
ASİDİ TEMELLİ POLİÜRETAN FİLMERİN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Güncem GÜLTEKİN
(521041007)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih: 15 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Seniha GÜNER
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Oya GALİOĞLU-ATICI (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Poliüretanlar, biyomedikal alanda gün geçtikçe önemi artan polimerik malzemeler grubunu oluşturmaktadır. Bilinen mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra son yıllarda biyouyumluluk ve biyoparçalanma özellikleri ile de dikkat çekmektedirler. Yapılan çalışmalar tıbbi alanda kullanılacak poliüretanların bu özelliklerinin geliştirilmesi yönündedir.

Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmada, yara örtü malzemesi olarak kullanılmak üzere yağ asidi temelli poliüretan filmler üretilmiştir. Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinin yanı sıra gösterdiği ilgi ve destek ile her zaman yanımda olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. F.Seniha GÜNER'e çok teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca fikirleri ve önerileri ile bana destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında bana bilgi ve deneyimleriyle yardımcı olan Sayın Dr. Çiğdem ATALAY-ORAL'a ve çalışmamın biyoparçalanma ve su absorpsiyon testlerini gerçekleştiren Sayın Yrd. Doç.Dr. Sibel ERKAL' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden yardım, öneri ve dostluklarını hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşlarım Hande Madra'ya ve Ferhat Yücedağ'a çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca beni her zaman destekleyip cesaretlendiren ve bana her konuda yardımcı olan sevgili aileme her an yanımda oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN, 2006

Güncem GÜLTEKİN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1 Poliüretanlar	2
2.1.1 Hammaddeler	4
2.1.1.1 İzosiyanatlar	4
2.1.1.2 Polioller	5
2.1.1.3 Zincir Uzaticılar	6
2.2 Poliüretanların Kullanım Alanları	6
2.2.1 Poliüretanların Yara Örtü Malzemesi Olarak Kullanımı	7
2.3 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri	9
2.3.1 Hidroliz Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması	10
2.3.2 Oksidasyon Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması	11
2.3.3 Kimyasallar Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması	11
2.3.4 Poliüretan Yapısının Biyoparçalanmaya Etkisi	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	13
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	13
3.2 Polimer Sentezi	14
3.2.1 Kısmi Gliserid Karışımının Hazırlanması	14
3.2.2 Poliüretan Sentezi	15
3.2.3 Poliüretan Filmlerin Üretimi	15
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	16
3.3.1 Yaş Yöntemler	16
3.3.2 Fourier Transform Infra Red Spektrometresi	17
3.3.3 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi	17
3.3.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	18
3.3.5 X Işınları Analizi	18
3.3.6 Termal Gravimetrik Analiz	18
3.3.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	18
3.3.8 Dinamik Mekanik Analiz	18
3.3.9 Temas Açısı Ölçer	18

3.4 Film Özellikleri	19
3.5 Poliüretanların Mekanik Özellikleri	21
3.6 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri	21
3.7 Poliüretanların Su Absorpsiyon Özellikleri	21
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	22
4.1 Poliüretan Sentezi ve Film Hazırlanması	22
4.2 Karakterizasyon Yöntemleri	23
4.2.1 FT-IR Spektrometresi	24
4.2.2 GPC Analizi	25
4.2.3 ¹ H-NMR Spektroskopisi	25
4.2.4 XRD Analizi	26
4.2.5 TGA Çalışması	27
4.2.6 DSC Analizi	28
4.2.7 DMA Çalışması	28
4.2.8 Temas Açısı Ölçer	33
4.3 Film Özellikleri	33
4.4 Poliüretanların Mekanik Özellikleri	34
4.5 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri	35
4.6 Poliüretanların Su Absorpsiyon Özellikleri	35
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	41

KISALTMALAR

TDI	: Toluen Diizosiyanat
MDI	: Difenilmetilen Diizosiyanat
HDI	: Hekzametilen Diizosiyanat
THF	: Tetrahidrofur
LKG	: Kısmi Gliserid Karışımı
LPU1	: Katalizörsüz Poliüretan Reaksiyonu
LPU2	: Katalizörlü Poliüretan Reaksiyonu
LPU1NC	: LPU1'den Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılmadan Hazırlanan Film
LPU1WC	: LPU1'den Çapraz Bağlama Ajanı Kullanarak Hazırlanan Film
LPU2NC	: LPU2'den Çapraz Bağlama Ajanı Kullanılmadan Hazırlanan Film
LPU2WC	: LPU2'den Çapraz Bağlama Ajanı Kullanarak Hazırlanan Film
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	: Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
PDI	: Polidispersite İndeksi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	: Diferansiyel Mekanik Analiz
PBS	: Fosfat Tampon Çözeltisi

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Ticari yara örtü malzemeleri ve özellikleri.....	9
Tablo 3.1. Hidroksil değeri - tartılması gereken numune miktarı.....	17
Tablo 3.2. Yapışma test sonuçlarının sınıflandırılması.....	20
Tablo 4.1. Kısmi gliserid karışımının özellikleri.....	22
Tablo 4.2. Poliüretanların molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksleri.....	25
Tablo 4.3. TGA sonuçları	27
Tablo 4.4. Poliüretan filmlerin temas açısı sonuçları.....	33
Tablo 4.5. Polimerlerin film özellikleri.....	33
Tablo 4.6. Poliüretan filmlerin mekanik özellikleri.....	34
Tablo 4.7. LPU1WC filmlerinin biyoparçalanma yüzdeleri.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Lineer Poliüretan Yapısı.....	2
Şekil 2.2 : Poliüretanın parçalı yapısı.....	3
Şekil 2.3 : Toluen 2,4 ve 2,6 diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.4 : Difenilmetilen diizosiyanat ve polimerik difenilmetilen diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.5 : Hekzametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.6 : Naftalin 1,5 diizosiyanatın kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.7 : Poliüretanların hidrolitik degradasyonu	10
Şekil 3.1 : Linoleik asitin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 3.2 : Kısmi gliserid sentezi deney düzeneği.....	14
Şekil 3.3 : Film özelliği test aletleri.....	19
Şekil 4.1 : Kısmi gliserid üretim reaksiyonu.....	22
Şekil 4.2 : Poliüretan üretim reaksiyonu	22
Şekil 4.3 : Film oluşumu sırasında oluşan oksidatif polimerizasyon reaksiyonları	23
Şekil 4.4 : Katalizörsüz (LPU1) reaksiyonun FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.5 : Katalizörlü (LPU2) reaksiyonun FT-IR spektrumu	25
Şekil 4.6 : Katalizörlü poliüretanın ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.7 : Poliüretan filmlerin XRD görüntüleri	26
Şekil 4.8 : TGA grafikleri	27
Şekil 4.9 : Poliüretan filmlerin DSC grafikleri.....	28
Şekil 4.10 : Poliüretan filmlerin DMA grafikleri.....	30
Şekil 4.11 : Poliüretan filmlerin tan(δ) pikinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	31
Şekil 4.12 : Poliüretan filmlerin depolama modülünün sıcaklıkla değişim grafiği..	32
Şekil 4.13 : Poliüretan filmlerin kayıp modülünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	32

SEMBOL LİSTESİ

E'	: Depolama modülü
E''	: Kayıp modül
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
δ	: Faz açısı

YARA ÖRTÜ MALZEMESİ UYGULAMALARI İÇİN YAĞ ASİDİ TEMELLİ POLİÜRETAN FİMLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Polimer malzemeler sahip oldukları pek çok özellikten dolayı biyomedikal alanda oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bunların içinde poliüretanlar, mekanik ve fiziksel özelliklerini belirleyen parçalı polimerik karakterlerinden dolayı en önemli grupları oluşturur. Poliüretanlar organik izosiyanat grupları ile yüksek molekül ağırlıklı polioller ve düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcıların reaksiyonu sonucunda üretilirler. Poliüretan reaksiyonlarının reaktanları çoğunlukla petrol temellidir.

Bu çalışmada, yara örtü malzemesi olarak kullanılmak üzere yağ asidi temelli poliüretan filmler üretilmiştir. Polimerler iki aşamada hazırlanmıştır. İlk aşamada, linoleik asit ve gliserolün esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise esterleşme reaksiyonu ürünü, toluen 2,4-diizosiyanatla reaksiyona sokulmuştur. Polimer reaksiyonu katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü reaksiyonda katalizör olarak kalsiyum oktoat kullanılmıştır. Poliüretan reaksiyonları FT-IR spektrumu ile izlenmiştir. Katalizörsüz reaksiyon 25 saatte tamamlanırken, katalizörlü reaksiyon 5 saatte tamamlanmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC’de sırasıyla 27000 ve 29000 olarak bulunmuştur. Polimerlerin yapı analizleri NMR ile yapılmıştır.

Hazırlanan polimerlerden döküm yöntemiyle oluşturulan filmler X ışınları ile karakterize edilmiştir. Geniş açıda yapılan X ışınları analizi sonucunda üretilen poliüretan filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Polimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC ile belirlenmiştir. Poliüretan filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, film oluşumu sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanının çekme mukavemetini arttırdığı görülmüştür. Çapraz bağlama ajanının termal ve mekanik özellikler üzerine etkisi DMA ile belirlenmiştir. Poliüretanların bu özelliklerinin yanı sıra film özellikleri, su absorpsiyonu, biyoparçalanma ve hidrolitik karakterleri de belirlenmiştir.

FATTY ACID BASED POLYURETHANE FILMS FOR WOUND DRESSING APPLICATIONS

SUMMARY

Polymeric materials are widely used in biomedical applications due to their desired properties. Among these, polyurethanes are one of the most important groups due to their segmented block polymeric character which mainly determines their mechanical and physical properties. Polyurethanes are the reaction product of organic isocyanates, high molecular weight polyols and low molecular weight chain extenders. The reactants of polyurethanes are mostly based on petroleum.

In this study, polyurethane films based on fatty acid were prepared as wound dressing materials. Polymers were prepared in two steps. In the first step, linoleic acid and glycerol were esterified. In the second step, the esterification product was reacted with toluene 2,4-diisocyanate. Catalyzed and uncatalyzed polymer reactions were carried out. In the catalyzed reaction calcium octoate were used as the catalyst. Polyurethane reactions were controlled by FTIR spectroscopy. Catalyzed and uncatalyzed reaction lasted 5 hours and 25 hours, respectively. Their molecular weights were measured by GPC as 29000 and 27000 for catalyzed and uncatalyzed reaction, respectively. The polymers were also characterized by NMR.

Polymer films were prepared by casting-evaporation technique. Wide angle X-ray scattering were used to probe morphology of films. X-Ray diffraction patterns showed that all polyurethane films have amorphous structure. Thermal properties were determined by TGA and DSC. Mechanical properties of polyurethanes changes with the degree of crosslinking. The increase in the tensile strength and decrease in the percent elongation at break is due to the increase in the crosslinking degree. The effects of the crosslinking agent on thermal and mechanical properties were determined by DMA. In addition to these properties, they were characterized for their film, biodegradation and water absorption properties.

1. GİRİŞ

Teknik açıdan bakıldığında, poliüretanlar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv ve boya sektörü gibi çeşitli endüstri kollarında kaplama malzemesi, yapıştırıcı, dolgu ya da yapı malzemesi olarak ve tıbbi alanda kullanılmaktadır. Bu kadar çok kullanım alanına sahip olmasının temel nedeni ise geniş bir aralıkta değişen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmasıdır. Bu özelliklerine ek olarak iyi biyouyumluluk ve biyoparçalanma özelliklerine sahip olmasından dolayı yara örtü malzemesi olarak kullanımları da yaygınlaşmaktadır [1,2].

Ticari olarak üretilen poliüretan yara örtü malzemeleri petrol kökenli hammaddelerden sentezlenmektedir. Bu çalışmada, yara örtü malzemesi olarak kullanılacak yağ asidi temelli poliüretan filmlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Poliüretan sentezinde kullanılan poliöl, gliserin ve linoleik asitten elde edilmiştir. Polimer sentezinde izosiyanat bileşeni olarak toluen 2,4 diizosiyanat kullanılmıştır.

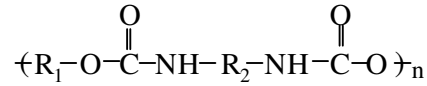
Polimer sentezinde linoleik asit kullanılmasının sebebi, sahip olduğu çift bağlar nedeniyle, film oluşumu kademesinde çapraz bağlanmaları sağlamasıdır. Bu da hazırlanan filmin mekanik ve termal özelliklerinde iyileşmelere neden olmaktadır [3-5]. Ayrıca ticari poliüretan filmlere göre biyouyumluluklarında da iyileşme öngörülmektedir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Poliüretanlar

Poliüretanlar, ticari polimer olarak kullanılan en önemli polimer sınıfını oluşturmaktadır. İlk kez Dr. Otto Bayer tarafından 1937 yılında üretilmiştir. İzosiyanat gruplarının ($-N=C=O$), polihidroksil gruplarıyla ($-OH$) gerçekleştirdiği tüm kompleks reaksiyon ürünleri poliüretan olarak adlandırılır. Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat gruplarının azot atomlarına aktarılır. Böylece poliüretan zinciri yalnızca karbon atomlarından değil, aynı zamanda oksijen ve azot atomlarından da oluşmuş olmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında poliüretanlar, üretan grubunun ($-NH-CO-O-$) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel grupları da içerirler [1,6].

Poliüretanların en basit yapısı Şekil 2.1’de gösterildiği gibi lineer zincirlidir. Burada “n” tekrar eden grup sayısını gösterirken, R_1 hidroksil grubunu içeren hidrokarbon grubunu, R_2 ise izosiyanat grubundan yapıya katılan hidrokarbon grubunu temsil etmektedir [1].

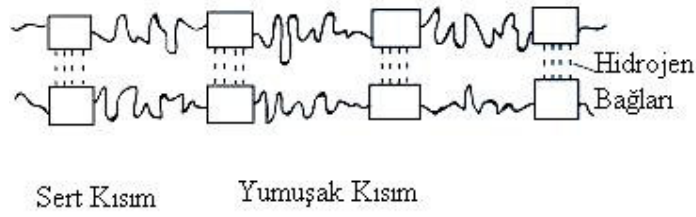


Şekil 2.1: Lineer poliüretan yapısı [1].

Poliüretanlar adım büyümeli polimerizasyon prosesleri ile sentezlenir. Bu süreçte polimerin zincir uzunluğu reaksiyon ilerledikçe artar. Poliüretan zincirleri lineer veya termoplastik poliüretanlarda olduğu gibi hafifçe dallı olabilir. Bunun yanında termoset ürünler oluşturmak eğilimiyle çapraz bağlı ağı yapıya sahip olabilirler [6,7].

Poliüretanlar birbiri içine karışmış yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi yumuşak kısım poliester veya polieter gibi poliollerden oluşurken, sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya

esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir [8-11].



Şekil 2.2: Poliüretanın parçalı yapısı [12]

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak kısmın oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir. Örneğin yumuşak ve oldukça esnek poliüretan fiberlerin üretimi için uygun sert ve yumuşak kısım oranı, sert ve dayanıklı poliüretanların üretimi için bu oranın yanında kovalent veya iyonik bağlanma yolu ile gerçekleştirilebilen çapraz bağlanma miktarı, ve yumuşak ve esnek poliüretanların üretimi için seçici çapraz bağlanma miktarı belirlenmelidir [5,8,10,13,14].

Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklerine karşı ısı direnci oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80-90°C'ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250°C'nin üzerinde başlamaktadır. Poliüretanın yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid, poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur[13,15].

Poliüretan üretiminde kullanılan ham maddeler izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Elastomerler, köpükler ve kaplayıcılar gibi özel ürünler üretiminde su, şişirme ajanı, katalizör, yapı düzenleyici ve çözücü gibi bir takım tamamlayıcı maddeler kullanılır. Geniş spektrumda malzeme özellikleri ham madde seçimi, formülasyon ve üretim yönteminin seçimi ile elde edilir. Böylece son ürünün çeşitliliği sağlanmış olur[6,10].

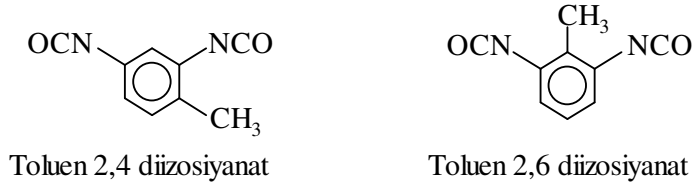
2.1.1 Hammaddeler

2.1.1.1 İzosiyanatlar

Poliüretan üretiminin özel hammaddesi izosiyanatlardır. İzosiyanatların üretimi hakkında pekçok reaksiyon bilinmesine karşın bunlar laboratuvar ölçeklidir.

En önemli ticari izosiyanatlar arasında toluen diizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve naftalin 1,5 diizosiyanat sayılabilir.

TDI, Şekil 2.3'te görülen toluen 2,4 ve 2,6 diizosiyanat izomerlerinin karışımı veya yalnızca 2,4 izomerinin saf hali şeklinde olabilir.

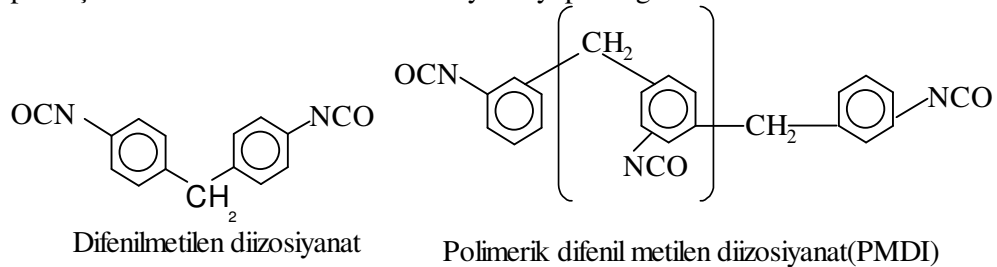


Şekil 2.3: Toluen 2,4 ve 2,6 diizosiyanatın kimyasal yapısı [6]

TDI karışımları oda sıcaklığında sıvıdır ve erime noktası 5-15°C sıcaklık aralığında değişmektedir. Saf 2,4 TDI ise 22°C'de erir. 4-izosiyanat grubunun reaktivitesi 2 ve 6 pozisyon gruplarının reaktivitesinden oda sıcaklığında ve katalizör yokluğunda daha fazladır.

TDI karışımları poliüretan elastomerler, köpükler ve yapıştırıcı üretiminde kullanılırlar. Oldukça zehirli malzemeler olduklarından kullanımında gerekli güvenlik önlemleri alınmalıdır.

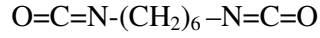
Difenilmetilen diizosiyanat (MDI) grubu saf 4,4- difenilmetilen diizosiyanat (MDI), polimerik difenilmetilen diizosiyanat (PMDI) ve modifiye difenilmetilen izosiyanatı kapsar. Şekil 2.4'te bu moleküllerin kimyasal yapıları görülmektedir.



Şekil 2.4: Difenilmetilen diizosiyanat ve polimerik difenilmetilen diizosiyanatın kimyasal yapısı [6]

Saf 4,4 MDI'nin erime sıcaklığı 37-38°C'dir ve çeşitli sıvı türevleri hazırlanabilir. Polimerik difenilmetilen diizosiyanat %55 MDI (4,4 ve 2,4 izomerleri), %25 triizosiyanat ve %20 yüksek poliizosiyanattan oluşur.

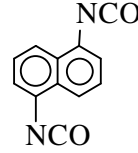
Hekzametilen diizosiyanat (HDI) uçucu ve yüksek buhar basıncına sahip sıvıdır ve kimyasal yapısı Şekil 2.5'te görüldüğü şekildedir.



Şekil 2.5 : Hekzametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı

Işığa karşı dayanıklı sararmayan poliüretanların üretiminde HDI ve türevleri kullanılır. Işığa karşı kararlılığı alifatik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle alifatik izosiyanatlar kaplama malzemeleri üretiminde kullanılırlar.

Naftalin 1,5 diizosiyanat (NDI) erime noktası 128°C olan katı bir bileşiktir. İlk olarak Almanya'da üretilmiştir [6].



Şekil 2.6: Naftalin 1,5 diizosiyanatın kimyasal yapısı[6]

2.1.1.2 Polioller

İzosiyanatlara ek olarak, poliüretan üretiminde kullanılan diğer ana bileşen polioller olarak bilinen hidroksil son gruplu bileşiklerdir. Polioller diğer polimerlerin üretiminde düzenleyici veya ara bileşim olarak da kullanılabilirler.

Polioller molekül ağırlıkları 250–8000 aralığında değişen oligomerik ürünlerdir. Hidroksil fonksiyonitesi 2–8 aralığındadır. Poliollerin polimerik iskeletinin bileşimi ve yapısı, hidroksil fonksiyonitesi ve dağılımı poliollerin temel karakteristiklerini oluşturur ve bu karakteristikler sonuç poliüretanın özelliğini belirlemektedir.

Poliüretan üretiminde çeşitli polioller kullanılır. Bunlar homo- veya kopolimerler, homo- veya kopolimerler, poliester-polieterler veya poliizobutilen poliollerdir. Poliollerin seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Örneğin hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretanlar üretmek için polieter polioller, çözücü direnci daha iyi olan poliüretanlar üretmek için ise poliester polioller kullanılır.

Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin büyük kısmı polieter poliollerdir. Bunlar çeşitli lineer ya da dallı bileşenden oluşan hidroksil fonksiyonel grubuna sahip gruplardır.

Poliester polioller, poliüretan üretiminde kullanılan ilk polioldür. Yüksek saflıktaki poliester poliollerin molekül ağırlıkları 2000–4000 aralığındadır. Poliester poliollerin bileşimleri ve molekül ağırlıkları hidrojen bağı oluşturma eğilimi, erime sıcaklığı ve viskozite gibi fiziksel özelliklerin belirlenmesinde rol oynar [6].

2.1.1.3 Zincir Uzaticılar

Zincir uzaticılar, poliüretan yapısında nispeten ikincil bileşen olarak bulunmalarına karşın son ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Aromatik veya alifatik diaminler ve aromatik veya alifatik hidroksil bileşikleri zincir uzatıcı olarak kullanılabilir [6,10,16].

Zincir uzatıcı seçimi kullanılan izosiyanat ve polirole, elde edilmek istenen son ürünün mekanik özelliklerine ve maliyete bağlı olarak değişir. Aromatik diaminler izosiyanat gruplarına karşı oldukça reaktiftir. Hidroksil son gruplu zincir uzaticılar ise daha az reaktiftir. Alifatik zincir uzaticılar ise pratikte kullanılmayacak kadar çok reaktiftir [6].

Daimin zincir uzatıcılı poliüretanlar, sert aromatik halka ve oldukça polar üre gruplarının izosiyanatlarla reaksiyonu sonunda, malzemeye yüksek mekanik mukavemet kazandırır. Benzer özellikler aromatik hidroksil gruplu uzaticılar kullanıldığında da elde edilebilir. Diğer yandan zincir uzatıcı olarak alifatik kısa zincirli glikoller kullanıldığında yumuşak ve orta mukavemetli ürünler üretilir[6,10,13].

2.2 Poliüretanların Kullanım Alanları

Poliüretanlar modern hayatta pekçok alanda kullanılmaktadır. Bunlar otomotiv sektöründen tıba kadar oldukça geniş bir alanda kullanım olanağı bulan polimer sınıfını temsil etmektedirler. Poliüretanlar mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde kullanılmaktadır [1,2].

Sahip olduğu pekçok mükemmel özellikten dolayı birçok polimer malzemenin yerini almaktadır. Örneğin otomotiv sektöründe düşük yoğunluğu ve yüksek esneklik özelliği nedeniyle araba koltukları ve iç dolgu malzemelerinde lateks kauçuğun yerine poliüretan köpükler kullanılmaktadır. Su, yağ ve çözücü direncinin iyi olması nedeniyle pekçok plastik malzemeye alternatif olmaktadır [1].

Poliüretanların geniş bir alanda kullanıma sahip olmasının ana nedeni yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında kullanılan hammaddelerde yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilebilmektedir. Bunun yanında film, hidrojel ve köpük gibi değişik şekillerde ve farklı su geçirgenliği, şişme oranı ve yapısal özellikte poliüretan üretimi mümkündür[1,2].

Poliüretanlar mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında, kan ve doku uyumluluklarının da çok iyi olması nedeniyle tıbbi alanda oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle kardiyovaskular alanda sonda, yapay kalp kapakçıkları ve damar protezlerinde, yapay organ olarak ve yara örtü malzemesi uygulamalarında kullanılırlar. Bunun yanında pekçok tıbbi aletin üretilmesinde de kullanılmaktadır[17,18].

2.2.1 Poliüretanların Yara Örtü Malzemesi Olarak Kullanımı

Yara örtü malzemeleri ilk olarak yarayı dış etkilere korumak amacıyla kullanılmış, ancak daha sonra yaranın iyileşmesine katkıda bulunmasına yönelik arayışlar başlamıştır. Yara iyileşmesi ile ilgili yapılan ilk çalışmalar M.Ö. 3000-2500 yılları arasında yapılmıştır. İlk olarak yara kaplamasında bitkiler kullanılmış, daha sonra yapışkan eklenmiş kumaşlarla yaralar sarılmaya başlanmıştır. 1800'lü yılların ortalarına kadar keten sargılar temel örtü malzemesi olarak kullanılmış, daha sonra gazlı beze yumuşak parafin veya yağ eklenerek yaraya yapışmayan sargılar üretilmiştir. 1962 yılında Winter, polietilen film sargı kullanıldığında yara iyileşmesinin iki kat hızlı olduğunu göstermiştir. 1980'li yılların başında polimerlerin yara örtüsü olarak kullanımı artmış ve ilk olarak cerrahi ameliyat yaralarının kapatılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ise yara bakımında kullanılmaktadır [19].

Yara yüzeyine uygulanacak malzemenin sahip olması gereken bazı özellikler vardır.

Bunlar;

- ✓ Yarayı mekanik etkilerden, kirlenmelerden ve patojenik mikroorganizmaların girişinden koruyabilme özelliği,
- ✓ Eksüda(iltihaplarda oluşan sıvı) absorplama yeteneği,
- ✓ Uygun su buharı geçirgenliği,
- ✓ Yaranın iyileşmesi için gerekli olan oksijeni geçirebilecek yeterli gaz geçirgenliği,
- ✓ Biyolojik aktivite etkisi (yarayı ölü dokulardan temizleme, kanamayı durdurma, antiseptik aktiviteye sahip olma vb.),
- ✓ Tıp çalışanları ve hastalar tarafından kolayca kullanılmalı, uygulaması kolay olmalı ve eğer gerekiyorsa acı vermeden ayrılabilmeli.

Ancak bu taleplerin farklı yara tipleri için oluşturulmaları son derece zor ve pratik olarak imkansızdır. Bu nedenle her yara tipi için bu malzemeler temel olarak farklı olmaktadır.

İlk aşamada, malzeme yara temizleme aktivitesi göstermelidir. Bu absorpsiyon ve enzimatik proseslerle yapılabilir. İkinci aşamada, malzeme yeni doku büyümesi için gerekli şartları sağlamalıdır. Bu aşamada antiseptik özelliğın olması, yarayı bozarak, doku büyümesinin ilerlemesini sağlaması gerekir. Üçüncü aşamada, ise malzeme ortam nemini uygun seviyede tutmalı ve epitel hücrelerin büyümeleri için gerekli olan oksijenin geçişine izin vermelidir. Bu nedenlerden dolayı çeşitli malzeme tiplerine ayrı veya bir arada izolasyon, absorpsiyon ve örtü fonksiyonları uygulanır.

Poliüretanlar ideal bir yara örtü malzemesi için gerekli pekçok özelliği yerine getirmesinden dolayı, bu alanda kullanılan en yaygın polimerik malzemedir. İyi mekanik, kan ve doku uyumluluğunun yanında uygun gaz geçirgenliğinden dolayı film, köpük ya da hidrojel gibi çeşitli şekillerde yara örtü malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.1'de ticari olarak kullanılan yara örtü malzemeleri ve özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.1: Ticari yara örtü malzemeleri ve özellikleri [17]

Poliüretan	Yapısı	Kullanımı
Bioclusive (Johnson&Johnson)	Akrilik yapıştırıcı şeffaf poliüretan film	Oklüzif ve yarı oklüzif yara örtüsü
Opsite (Smth&Nephew)	Polivinileter yapıştırıcı poliüretan film	Oklüzif yara örtüsü
Tegaderm (3M)	Akrilik yapıştırıcı poliüretan film	Yara örtüsü
Omiderm (Omikron Science)	Akrilamid ve hidroetil metaakrilat bağlı poliüretan	Yara ve birincil yanık örtüsü
Geliderm (Geistlich-Pharma/Fougera)	Poliakrilamid ve agar (%96 su) hidrojel	Yara örtüsü

Son zamanlarda, hasarlı bölge üzerine film örtüsü uygulamasına 2 tip yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar; direkt yara yüzeyi üzerinde film oluşturulması veya önceden hazırlanmış filmin yaraya uygulanması şeklindedir [19-24].

2.3 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri

Sağlık alanında yaklaşık yarım yüzyıllık kullanımlarından sonra, poliüretanlar biyomalzeme olarak en popüler gruptan biri olmaya devam etmektedir. Gün geçtikçe artan yaygın kullanımının temel nedeni ise parçalı blok kopolimerik karakterinin direkt sonucu olarak geniş bir aralıkta değişen fiziksel özellikleri, kan ve doku uyumlulukları ve son yıllarda dikkat çeken biyoparçalanma karakterleridir. Poliüretanlar 1970 ve 1980'lerde kan uyumluluklarının iyi olduğu anlaşılmış ve kardiyovasküler araç olarak kullanılmalarının uygun olduğu görülmüştür. 1990'larda ise biyoparçalanma özellikleri önem kazanmıştır [1,25].

Poliüretanların vücut içinde parçalanmaları birbirinden bağımlı ve bağımsız bir takım faktörlerin sonucunda gerçekleşir. Poliüretanın kimyasal yapısı, mekanik özellikleri, üretim ve implantasyon teknikleri ve implantın biyolojik çevreyle olan etkileşimi bu faktörler arasında sayılabilir.

Biyoparçalanma pek çok farklı şekilde gerçekleşebilir. Vücut içinde polimerin parçalanmasından sorumlu bileşenler su, tuz, peroksitler ve enzimlerdir. Bunların yanında teorik olarak vitaminler ve serbest radikaller gibi diğer moleküllerinde biyoparçalanmayı arttırdığı bilinmektedir. Eğer polimer hidrofobik ise parçalanma genellikle malzemenin yüzeyinde sınırlı kalmaktadır. Ancak polimer hidrofilik bir

karaktere sahip ise, su polimer yığınının içine kadar ilerleyeceğinden, parçalanma malzeme boyunca gerçekleşir [1,17,18, 25–27].

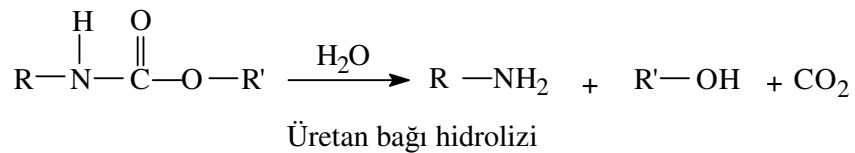
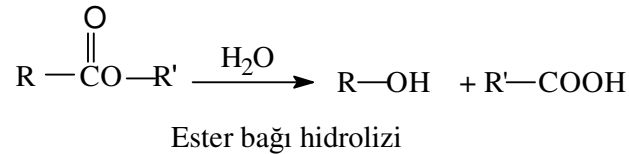
Plasma ve doku gibi kimyasal olarak aktif bir ortamda polimerlerin parçalanması genellikle şu süreçleri içerir;

1. Polimer yüzeyine kimyasal ortamın adsorpsiyonu,
2. Polimer yığınının içine kimyasal ortamın absorpsiyonu ve difüzyonu,
3. Polimerin kimyasal olarak kararsız olan bağlarının parçalanması,
4. Polimer matriks ve yüzeyinden parçalanma ürünlerinin desorpsiyonu ve aktarımı.

Parçalanmanın bu tüm bileşeninin her zaman gerçekleşmesi gerekli değildir. Genellikle poliester temelli poliüretanlar hidroliz yoluyla, polieter temelli poliüretanlar ise oksidasyon yolu ile parçalanmaya uğrarlar [17].

2.3.1 Hidroliz Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması

Vücut ortamındaki poliüretan parçalanma mekanizmasında en baskın mekanizmalardan biri hidrolizdir. Hidroliz temel olarak kondenzasyonun tersi olarak düşünülebilir. Poliüretanda hidrolitik olarak kararsız olan bağlar ester bağlarıdır ve hidroliz polimer iskeletinin yan zincirlerinde bulunan polar grupların etkisiyle daha kolay gerçekleşebilmektedir. Üretan bağlarının ise hidrolitik parçalanmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Bu bağların hidrolizi su varlığında ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Bu şartlar ise ekstürüder veya enjeksiyon yöntemiyle kalıplama sırasında oluşabilir [1,17,25].



Şekil 2.7: Poliüretanların hidrolik degradasyonu [17]

Poliüretan parçalanmasında gerçekleşen bazı hidroliz reaksiyonları Şekil 2.7’de görülmektedir. Hidroliz hızı yalnızca bu reaksiyonlara karşı hassas bağların reaktivitesine değil aynı zamanda poliüretan içinde bulunan su konsantrasyonuna da bağlıdır. Bu nedenle hidrofilik polimerler hidrolitik parçalanmaya karşı hidrofobik polimerlerden daha hassastır [17].

2.3.2 Oksidasyon Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması

Polieter poliüretanların parçalanması hidroliz mekanizmasından çok, oksidatif parçalanma mekanizması ile açıklanmaktadır. Oksidasyon mekanizması otooksidasyon, peroksitler, serbest radikaller ve enzimler yoluyla oksidasyon ve metal katalizörlü oksidasyon gibi çeşitli şekillerde gerçekleşebilir.

Isı, poliüretanların fiziksel özelliklerini etkileyebilir ve parçalanmaya neden olabilir. Poliüretanlar gibi pekçok polimer otooksidasyona uğrayabilir. Ancak bu prosesin hızı ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu reaksiyonlar üretim sırasında aşırı ısıtmadan kaynaklanan termal parçalanma nedeniyle üretan bağının kopmasıyla gerçekleşebilir[1,17, 25].

2.3.3 Kimyasallar Yoluyla Poliüretanların Biyoparçalanması

Pekçok kimyasal yalnızca poliüretanları değil aynı zamanda diğer polimerlerinde parçalanmasına neden olmaktadır. Klorlu çözücüler şişmeye neden olurlar ve bazı durumlarda parçalanmayı önemli derecede arttırırlar. Çözücüler dışında pekçok organik sıvı kısa süreli temasta poliüretanları büyük ölçüde ekilemez. Biyomedikal uygulamalarda, bu tür kısa süreli temaslar temizleme ve sterilasyon adımlarında söz konusudur. Parçalanma üzerinde vücudun sıvı ve biyolojik çevresi daha büyük bir etkiye sahiptir. Çünkü bu ortamlar poliüretan ile daha uzun süre ekileşim halindedir[1,17,25].

2.3.4 Poliüretan Yapısının Biyoparçalanmaya Etkisi

Poliüretanların vücut içi ve dışı kullanımıyla ilgili yapılan çalışmalarda, poliüretanın kimyasal yapısının biyoparçalanma üzerine etkisi incelenmiştir. Yumuşak ve sert kısımların yapısı poliüretanların biyokararlılığında önemli rol oynamaktadır[1,17,25].

Yumuşak Kısım

Ester grupları su hidrolizi ve esteraz enzimi aktivitesine karşı duyarlıdır. Enzimler alifatik ve aromatik poliesterleri parçalamaktadır. Poliüretanların yumuşak kısım kimyası, özellikle yüzeyde, malzemenin enzimatik ve oksidatif parçalanmasından sorumludur. Bu nedenle poliester temelli poliüretanlar sürekli kullanıma sahip implantlarda tercih edilmezken, yara örtü malzemesi gibi geçici kullanıma sahip biyomalzemelerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, ester veya eter içermeyen yeni yumuşak kısımlara sahip, biyokararlı poliüretanların medikal uygulamalar için üretilmesi yönündedir. Bunlar polikarbonat poliüretanlar, polikarbonat üretan üreler ve polialifatik üretanlardır [17].

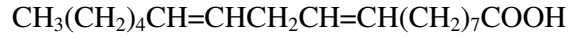
Sert Kısım

Sert kısmın tipi ve bileşimi de poliüretanların biyoparçalanmasını etkileyen diğer bir faktördür. Alifatik izosiyanatların yerine aromatik izosiyanatların kullanımı tartışma konusu olmuştur. Temel kimyasal yapısına bağlı olarak, aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan daha karardır. Alifatik poliüretanlar daha fazla su absorbe ederler ve sıklıkla vücut sıcaklığında veya yakın sıcaklıklarda yumuşaktırlar. Su absorpsiyonu ve yumuşama bu polimerlerin hidrolize uğrama potansiyellerini arttırmaktadır [17].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- ✓ Linoleik Asit (Fluka); poliüretan sentezinde hidroksil kaynağı olarak kullanılan kısmi gliserid karışımını elde etmek için kullanılmıştır. Şekil 3.1'de kimyasal yapısı görülen linoleik asidin molekül ağırlığı 280,46 g/mol, erime noktası -5 – -1°C aralığında ve yoğunluğu 0,903 g/ml'dir.



Şekil 3.1: Linoleik asidin kimyasal yapısı

- ✓ Gliserin(susuz) (Merck); poliüretan sentezinde hidroksil kaynağı olarak kullanılan kısmi gliserid karışımını elde etmek için kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 92,1 g/mol ve yoğunluğu 1,26g/ml'dir.
- ✓ Toluen 2,4 diizosiyanat (Merck); poliüretan reaksiyonunda izosiyanat kaynağı olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 174,16 g/mol ve yoğunluğu 1,22 g/ml'dir.
- ✓ Ksilen (Merck); hidroksil kaynağı eldesi, poliüretan sentez ve film hazırlama aşamalarında herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan çözücü olarak kullanılmıştır.
- ✓ Tetra hidrofuran THF (Merck); molekül ağırlığı belirlenmesinde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.
- ✓ Na₂SO₄ (Merck); kısmi gliserid üretimi sırasında kurutucu olarak kullanılmıştır.
- ✓ Paratoluen sülfonik asit (Fluka); kısmi gliserid üretimi sırasında katalizör olarak kullanılmıştır.
- ✓ Kalsiyum oktoat(Polisan Boya); polimer sentezinde katalizör olarak ve film üretiminde çapraz bağlama ajanı olarak kullanılmıştır.
- ✓ Potasyum Hidroksit (Merck); analitik çalışmalar sırasında kullanılmıştır.

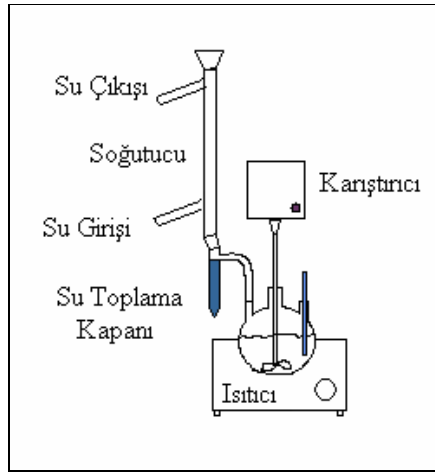
- ✓ Asetik anhidrit (Merck); kısmi gliserid karışımının hidroksil değeri tayininde kullanılmıştır.
- ✓ Piridin (Merck); kısmi gliserid karışımının hidroksil değeri tayininde kullanılmıştır.
- ✓ Dietyl eter (Akkimya); kısmi gliserid karışımının hazırlanması sırasında kullanılmıştır.
- ✓ Fenol ftalein ve timol mavisi (Merck); titrasyonlar sırasında indikatör olarak kullanılmıştır.

3.2 Polimer Sentezi

Polimer sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada, linoleik asit ve gliserin arasında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. İkinci aşamada ise esterleşme reaksiyonu ürünü olan kısmi gliserid karışımı, toluen 2,4-diisosiyanatla reaksiyona sokuldu.

3.2.1 Kısmi Gliserid Karışımının Hazırlanması

Linoleik asit ve gliserin molce 1:2 oranında reaksiyon balonuna konur. Reaksiyon, ksilen çözücüsü ortamında ve ağırlıkça %0,1 oranında paratoluen sülfonik asidin katalizörlüğünde gerçekleştirildi. Şekil 3.2’de deney düzeneği görülmektedir. Üç boyunlu balonun büyük boynuna karıştırıcı, küçük boyunlarından birine termometre ve diğerine reaksiyon sırasında oluşan su buharını ortamdaki uzaklaştırmak amacıyla Dean-Stark su kapağı ve geri soğutucu yerleştirildi.



Şekil 3.2: Kısmi gliserid sentezi deney düzeneği

Karıştırıcı hızı 200 dev/dak olarak ayarlandıktan sonra sıcaklık 220 °C'ye yükseltildi. Reaksiyon ortamından belli aralıklarla alınan numunelerin asit değerleri ölçülerek reaksiyon izlendi.

Reaksiyon ürünü olan kısmi gliserid karışımı reaksiyona girmemiş gliserinin ve katalizörün uzaklaştırılması amacıyla dietil eterde çözülerek doygun tuz çözeltisiyle yıkandı. Yıkanmış kısmi gliserid karışımı temiz bir erlene alınarak üzerine susuz Na₂SO₄ ilave edildi ve bu şekilde bir gece bekletilerek içindeki suyun giderilmesi sağlandı. Daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek ayrılan eterli fazın çözücüsünün uzaklaştırılması için rotary evaporatörde 40 °C' de otuz dakika atmosferik basınçta, ardından bir buçuk saat vakum altında çalışıldı. Elde edilen kısmi gliserid karışımının asit ve hidroksil değeri tayin edildi.

3.2.2 Poliüretan Sentezi

Poliüretan sentezinde ilk olarak kısmi gliserid karışımı ve ksilen reaksiyon balonuna alındı ve oda sıcaklığında yarım saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 45°C'e yükseltildi. Bu sıcaklıkta reaksiyon balonuna, 30 dakikalık süre içerisinde toluen 2,4 diizosiyanat küçük miktarlar halinde ilave edildi. Reaksiyon katalizörsüz (LPU1) ve katalizörlü (LPU2) olarak gerçekleştirildi. Katalizörlü reaksiyonda %0,04'lük kalsiyum oktoat çözeltisi, kısmi gliserid karışımına göre ağırlıkça % 0,02 olacak şekilde eklendi. Daha sonra azot gazı atmosferinde sıcaklık 90°C'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Reaksiyon FT-IR spektrumu ile izlendi. Reaksiyon sonunda numunenin NMR spektrumu alınarak yapı analizi yapıldı.

3.2.3 Poliüretan Filmlerin Üretimi

Hazırlanan polimerlerden film elde etmek için teflon kaplı cam yüzeyler üzerine yerleştirilen çelik halkalar kullanıldı. İstenen kuru filmin kalınlığına göre tartılan poliüretan ksilen çözeltisi ile çözüldü. Polimer karışımına, çapraz bağlama ajanı olarak poliüretan miktarına göre ağırlıkça %0,6 kalsiyum oktoat ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırıldı ve hazırlanan polimer karışımı çelik halkalara dökülerek çözücünün oda sıcaklığında 2 gün boyunca uzaklaşması sağlandı. Yapıda kalan çözücünün tamamen uzaklaştırılması için polimer filmler 1 gün boyunca 45°C'de vakum altında tutuldu. Ayrıca çapraz bağlama ajanı kullanmadan da poliüretan filmler hazırlandı. Böylece çapraz bağlama ajanı içeren (LPU1WC ve LPU2WC) ve

çapraz bağlama ajanı içermeyen (LPU1NC ve LPU2NC) poliüretan filmlerin özellikleri arasındaki farklılıklar incelendi.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Yaş Yöntemler

Fonksiyonel grup analizleri, asit ve hidroksil değeri tayini ile yapıldı.

Asit değeri:

1 g numuneyi nötralize etmek için gereken potasyum hidroksitin miligram cinsinden eşdeğeridir. Asit değeri tayini için yaklaşık 1 g numune tartılır. Etil alkol-ksilen (hacimce %50-%50) çözeltisinden 20ml numuneye eklenir. Fenolftalein indikatörlüğünde alkollü KOH ile titrasyon yapılır ve asit değeri (3.1) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Asit Değeri (AD)} = \frac{56.1 * N * V}{W} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

W = Tartılan numune miktarı (g)

V = Deneyde harcanan alkollü KOH' un miktarı (ml.)

N = Alkollü KOH' un normalitesi

olarak ifade edilir [28].

Hidroksil değeri:

Hidroksil değeri, 1 g numunede bulunan serbest alkol grupları ile reaksiyona girebilecek asetik asiti nötrleştirmek için gerekli olan potasyum hidroksitin miligram cinsinden miktarıdır.

Hidroksil değerini tayin etmek amacıyla ilk olarak deney sırasında kullanılacak olan ve hacimce 1:3 asetik anhidrit ile piridinden oluşan reaktif çözeltisi hazırlanır. Beklenen hidroksil değerine bağlı olarak reaksiyon balonlarına Tablo 3.1'de belirtilen miktarda numune alınır ve hazırlanan reaktif çözeltisinden eklenir.

Tablo 3.1: Hidroksil değeri - tartılması gereken numune miktarı [28]

Beklenen hidroksil değeri	Tartılması gereken yaklaşık numune miktarı	Eklenecek çözelti miktarı (ml)
10-100	2.0	5
100-150	1.5	5
150-200	1.0	5
200-250	0.75	5
250-300	1.2	10
300-330	1.0	10

Şahit numune ise reaksiyon balonuna yalnızca reaktif çözeltisi konularak hazırlanır ve örnekler 110°C sıcaklıkta bir saat tutulur. Bu süre sonunda balonlar oda sıcaklığına soğutulur ve 2 ml. distile su ilave edilir. Tekrar aynı sıcaklıkta 10 dakika bekletilen numuneler oda sıcaklığına soğutulur ve 10 ml. etil alkol eklenir. Timol mavisi indikatörlüğünde normalitesi belirlenmiş alkollü KOH'a karşı titre edilir ve hidroksil değeri (3.2) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır[28].

$$\text{Hidroksil Değeri (HD)} = \left(\frac{56.1 * N * (V_2 - V_1)}{W} \right) + AD \quad (3.2)$$

W = Tartılan numune miktarı (gr.)

V₁ = Numuneler için harcanan Alkollü KOH'un miktarı (ml.)

V₂ = Şahit denemede harcanan Alkollü KOH'un miktarı (ml.)

N = Alkollü KOH' un normalitesi

3.3.2 Fourier Transform Infra Red Spektrometresi

Polimerizasyon reaksiyonları Perkin Elmer Fourier Transform Infra Red Spektrometresi (FT-IR) kullanılarak takip edildi.

3.3.3 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi

Polimerlerin molekül ağırlıkları, rekraktif indeks detektörlü, polistiren kolonlu Agilent 1100 model büyüklükçe ayırma kromatografisinde (GPC) tetrahidrofurana (THF) çözücüsü kullanılarak belirlendi.

3.3.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Polimerlerin yapısı nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$) ile, çözücü olarak döteryumlanmış kloroform kullanılarak, Bruker 250 MHz Spektrometre ile belirlendi.

3.3.5 X Işınları Analizi

Polimer filmlerin morfolojisi X ışınları analizi (XRD) ile belirlendi. Bu amaçla X'PERT PRO Panalytical Cihazı kullanılarak geniş açıda (WAXRD) X ışınları analizi gerçekleştirildi.

3.3.6 Termal Gravimetrik Analiz

Termal gravimetrik analiz (TGA), TA TGA Q50 model termal analiz cihazı kullanılarak azot ortamında 20 °C/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa ısıtılarak gerçekleştirildi.

3.3.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), Perkin Elmer Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak azot atmosferinde ve 20 °C/dak tarama hızıyla gerçekleştirildi. Analizden önce numuneler 45 °C'de vakum altında 1 gün bekletildi. Analiz iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada numuneler 30 °C'den 100 °C'e ısıtılarak ön ısıtma işlemi gerçekleştirildi. İkinci aşamada ise numuneler -100 °C'e soğutulmuş ve bu sıcaklıktan 200 °C'e ısıtıldı.

3.3.8 Dinamik Mekanik Analiz

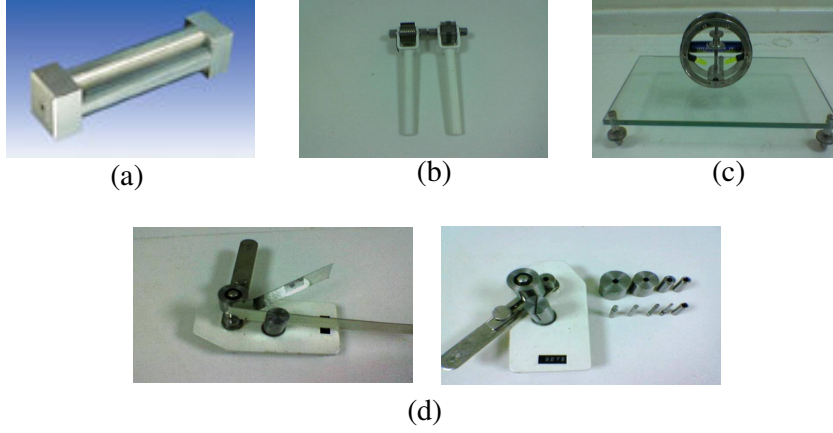
Polimer filmlerin viskoelastik özellikleri Perkin Elmer Diamond Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı ile belirlendi. Bu amaçla çekme modülü ile azot ortamında ve 3 °C/dak. ısıtma hızıyla -100–200 °C sıcaklık aralığında ve 1 Hz frekansta çalışıldı.

3.3.9 Temas Açısı Ölçer

Polimer filmlerin hidrolitik karakterleri KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı ile incelendi. Bu amaçla, üretilen poliüretan filmlerin yüzeylerine sıvı olarak su damlatarak, oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi.

3.4 Film Özellikleri

Polimerlerin film özelliklerinin belirlenmesi için kuruma süresi tayini, suya, aside ve alkaliye dayanıklılık, esneklik ve yapışma testleri ve sertlik özelliği tayini testleri yapıldı. Şekil 3.3'te bu özellikleri belirlemede kullanılan aletler görülmektedir.



Şekil 3.3: Film özelliği test aletleri (a) Bird film uygulayıcı (b) Yapışma testinin özel bıçağı (c) Rocker sertlik aleti (d) Esneklik testi aleti

Film özelliklerini belirlemek amacıyla ağırlıkça %60 polimer içeren, polimer çözeltileri hazırlandı. Kurutucu olarak ağırlıkça polimer miktarının % 0,5'i kadar kurşun naftanat ve %0,05'i kadar da kobalt-naftanat eklendi. Kuruma süresi, aside ve alkaliye dayanıklılık ve sertlik özelliğinin belirlenmesi için kullanılacak cam yüzeylere 60 μ kalınlığında Bird film uygulayıcı kullanılarak polimer filmler oluşturuldu. Testler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Ürünlerin kuruma sürelerinin belirlenmesi için cam plakalara filmler uygulandıktan hemen sonra belirli periyotlarla, parmak testi yapılarak filmlerin kuruma süresi belirlendi [29]. Parmak testinde, ilk önce parmak film tabakasına, daha sonra temiz cam üzerine değiştirilir ve cam üzerine transfer edilen polimer miktarı gözlemlenir. Temiz cam yüzeye herhangi bir polimer taşınması gerçekleşmediğinde kurumanın tamamlandığı kabul edilir.

Suya dayanıklılık testi için metal plakalar üzerine, daldırma yöntemiyle film oluşturulur [30]. Film oluşturulduktan en az 48 saat sonra plaka distile su içine daldırılır. Suyun seviyesi plaka üzerindeki polimer filmin bir kısmını kaplayacak





şekilde ayarlanır. 18 saat suda bekletilen plaka sudan çıkarıldıktan sonra dikkatlice kurulanır ve daldırılan kısmın eski haline gelmesi için gereken süre belirlenir.

Alkaliye ve aside dayanıklılık testleri için cam yüzeyler üzerinde film oluşturulur [30]. Aside dayanıklılık testi için % 9'luk sülfirik asit çözeltisi, alkaliye dayanıklılık testi için % 3'lük NaOH çözeltisi kullanılır. Çözeltiler film üzerine damlatılır ve üzerleri saat camı ile kapatılarak yarım saat bekletilir. Bu sürenin sonunda çözelti film üzerinden uzaklaştırılır ve filmin durumu gözle incelenir.

Yapışma ve esneklik testi için metal plakalara daldırma yöntemiyle film oluşturulur. Yapışma testi için polimer kaplı plakalar özel bir bıçak kullanılarak kesilir[31]. Kesilmiş filmin üzerine özel bir bant yapıştırılarak çekilir. Plakanın üzerindeki filmin görünüşü gözle incelenir ve Tablo 3.2'deki sınıflandırmaya göre yapışma derecesi belirlenir.

Esneklik testi için polimer kaplı metal plakalar çeşitli çaplardaki silindirler etrafında döndürülerek film yüzeyinde oluşan kırılma ve çatlamlar incelenir [32].

Tablo 3.2: Yapışma test sonuçlarının sınıflandırılması [31].

Sınıflandırma	Çapraz Olarak Kesilmiş Yüzeyin Bant Üzerine Yapışma Derecesi
5B	Hiç Yapışma Yok
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	% 65'ten fazla

Sertlik özelliğinin belirlenmesi için Rocker sertlik aleti kullanılır [33]. Rocker sertlik aletinin film kaplı cam yüzeyler üzerinde gerçekleştirdiği salınım sayısı belirlenir.

3.5 Poliüretanların Mekanik Özellikleri

Mekanik testler SHIMADZU AGS-J 10 kN Universal Çekme Cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve 300 mm/dak. çekme hızıyla gerçekleştirildi [34].

3.6 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri

Poliüretan filmlerin hidrolitik parçalanmaları, 37 °C'de pH'ı 7.4 olan fosfat tampon tuz çözeltisine maruz bırakılmış filmlerin ağırlık kayıpları izlenerek belirlendi[27]. Filmlerin ağırlık kaybında meydana gelen değişim (3.3) numaralı eşitlik ile hesaplandı.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = 100 * (W_1 - W_2) / W_1 \quad (3.3)$$

W_1 = Hidrolitik parçalanma öncesi filmlerin ağırlığı

W_2 = Hidrolitik parçalanma sonrası filmlerin ağırlığı

3.7 Poliüretanların Su Absorpsiyon Özellikleri

Su absorpsiyonu polimerlerin hidrofilik karakterinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirildi. Kuru ve ıslak poliüretan filmlerin ağırlıklarındaki artış ölçülerek belirlenen su absorpsiyonu yüzdesi (3.4) numaralı eşitlik kullanarak hesaplandı[27].

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu} = 100 * (W_2 - W_1) / W_1 \quad (3.4)$$

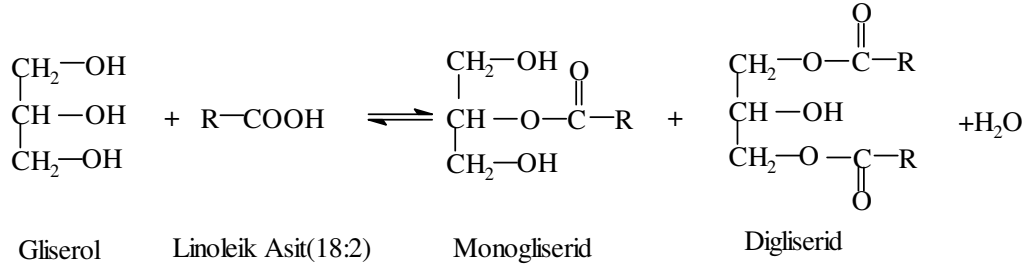
W_1 = Kuru filmin ağırlığı

W_2 = Islak filmin ağırlığı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Poliüretan Sentezi ve Film Hazırlanması

Gliserin ve linoleik asitin esterleşmesiyle üretilen kısmi gliserid karışımının üretim reaksiyonu Şekil 4.1’de görülmektedir.



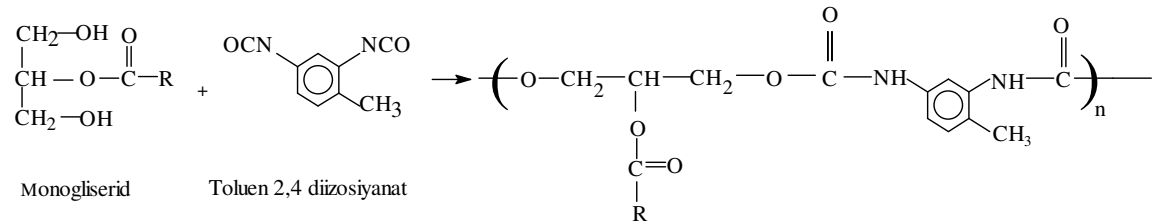
Şekil 4.1: Kısmi gliserid üretim reaksiyonu

Hazırlanan kısmi gliserid karışımlarının asit ve hidroksil değeri Tablo 4.1’de görülmektedir.

Tablo 4.1: Kısmi gliserid karışımının özellikleri

Kısmi Gliserid	Asit Değeri (mgKOH/g numune)	Hidroksil Değeri (mgKOH/g numune)
LKG1	3,8	138,6
LKG2	4,7	122,5

Üretimin ikinci kademesinde, kısmi gliserid karışımındaki hidroksil gruplarına eş değer miktarda izosiyanat grubu içerecek şekilde izosiyanat bileşeni reaksiyon ortamına ilave edildi. Şekil 4.2’de poliüretan sentezi reaksiyonu gösterilmektedir.



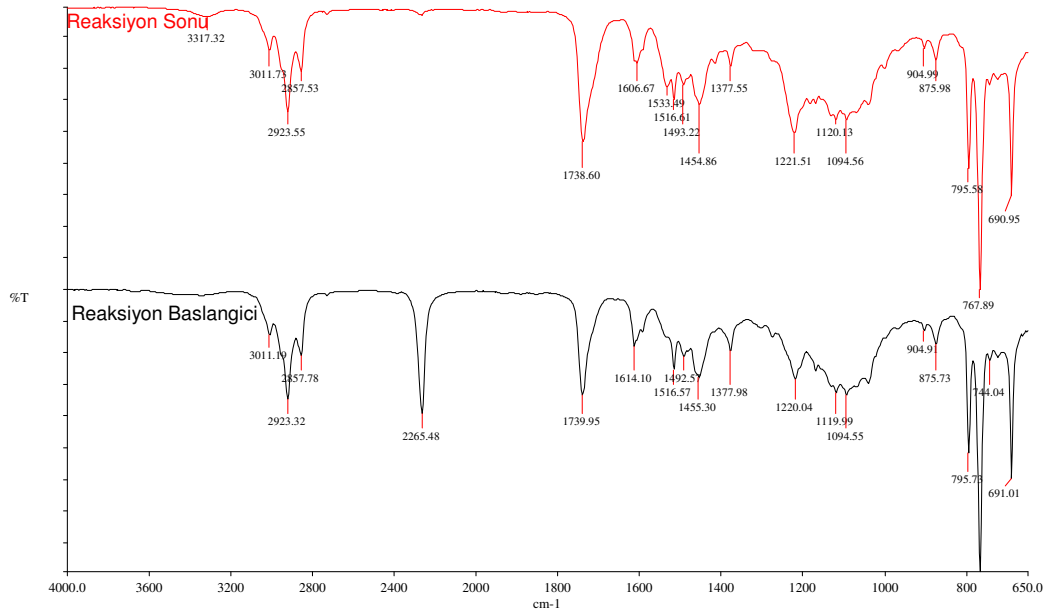
Şekil 4.2: Poliüretan üretim reaksiyonu

Oluşan radikaller farklı zincirler üzerinde olduklarından birbirleri ile reaksiyona girerek çapraz bağlı yapıyı oluştururlar. Film oluşumu sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanı bu reaksiyonları katalizleyerek daha kolay meydana gelmesini sağlar[35].

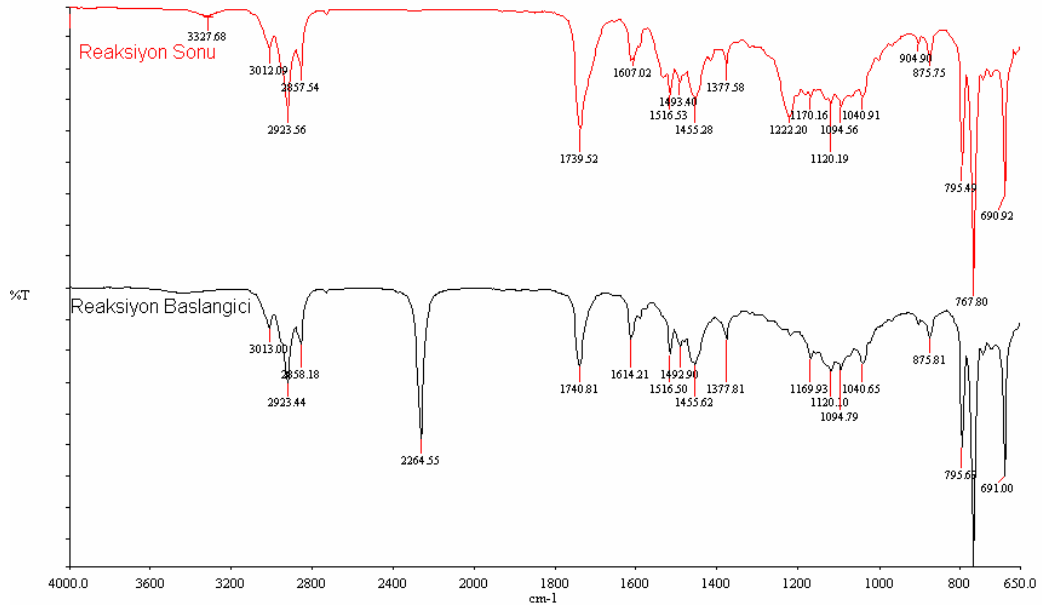
4.2 Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1 FT-IR Spektrometresi

Poliüretan reaksiyonları FT-IR spektrometresi ile izlenmiştir. Serbest izosiyanat gruplarının 2265 cm^{-1} dalga boyundaki karakteristik pikinin zamanla azalması gözlenmiş ve pik tamamen yok olduğunda reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de katalizörsüz (LPU1) ve katalizörlü (LPU2) reaksiyonun, reaksiyon başlangıcındaki ve sonundaki FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de 3317 cm^{-1} ve 3327 cm^{-1} dalga boylarında $-\text{NH}$, 1738 cm^{-1} dalga boyunda üretan yapısındaki $-\text{C}=\text{O}$ ve 3012 cm^{-1} dalga boyunda benzen halkasında yer alan $-\text{CH}$ gerilmesi sonucunda oluşan pikler görülmektedir. 1530 cm^{-1} dalga boyunda ise $-\text{NH}$ ve $-\text{CH}$ bükülmelerinden dolayı oluşan pikler görülmektedir.



Şekil 4.4: Katalizörsüz (LPU1) reaksiyonun FT-IR spektrumu



Şekil 4.5: Katalizörlü (LPU2) reaksiyonun FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu ile izlenen katalizörsüz reaksiyon 25 saatte ve katalizörlü olarak gerçekleştirilen reaksiyon ise 5 saatte tamamlanmıştır.

4.2.2 GPC Analizi

Üretilen polimerlerin ağırlıkça molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir. Tablo 4.2’de üretilen poliüretanların ağırlıkça molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksleri görülmektedir. Buna göre katalizörlü olarak sentezlenen polimerin molekül ağırlığının daha fazla olduğu görülmektedir. Polimer sentezinde kullanılan kısmi gliserid karışımında bulunan digliseritten dolayı, polimerlerin polidispersite indeksleri yüksek bulunmuştur.

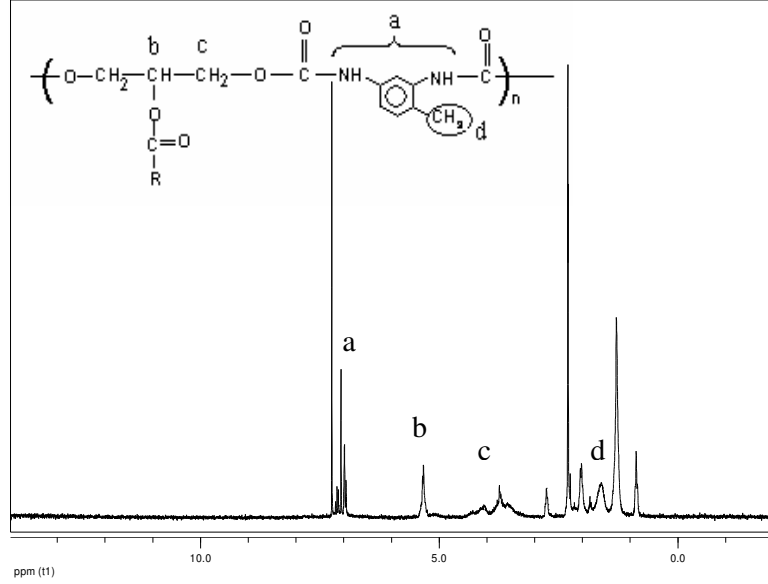
Tablo 4.2: Poliüretanların molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksleri (PDI)

Poliüretan	Molekül Ağırlığı	(PDI)
LPU1	27000	6,8
LPU2	29000	7,3

4.2.3 ¹H-NMR Spektroskopisi

Üretilen poliüretanların yapı analizi ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6’da görülen ¹H-NMR spektrometresinde 7.17–6.95 ppm’deki rezonans sinyalleri üretan grubunun –NH protonu ve aromatik benzen halkası protonlarından kaynaklanmaktadır. Ester grubuna bağlı –CH protonları 5.34 ppm’de, üretan grubuna

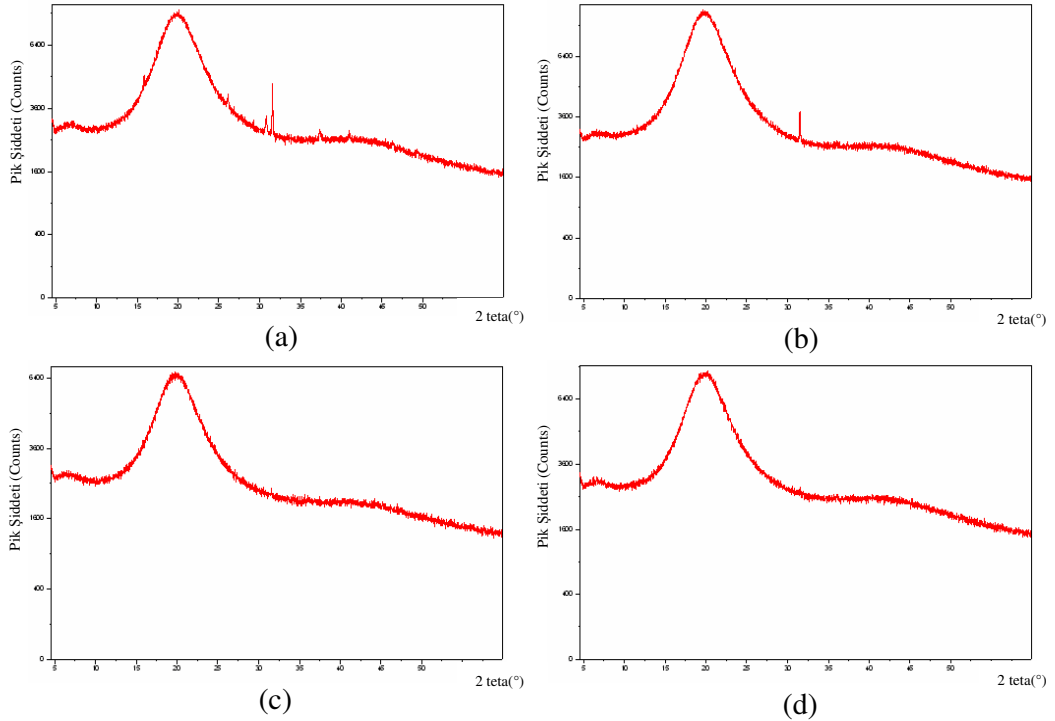
bağlı $-CH_2$ protonları 4.07 ppm'de, aromatik benzen halkasına bağlı metilen grubu ise 2.16 ppm'de sinyal vermiştir [36].



Şekil 4.6: Katalizörlü poliüretanın H-NMR spektrumu

4.2.4 XRD Analizi

Üretilen poliüretanlardan hazırlanan filmlerin XRD görüntüleri Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7: Poliüretan filmlerin XRD görüntüleri (a)LPU1WC (b)LPU1NC (c)LPU2WC (d)LPU2NC

XRD analizinden üretilen poliüretan filmlerin amorf yapıda oldukları belirlenmiştir.

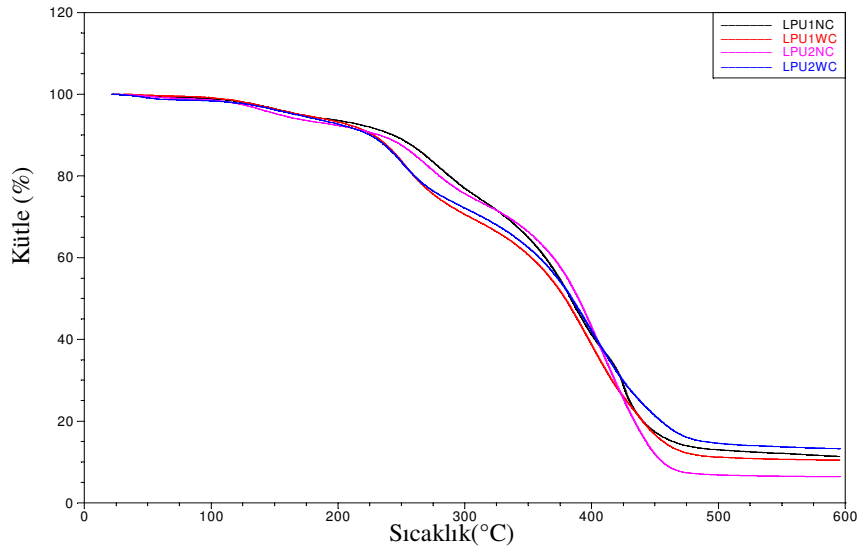
4.2.5 TGA Çalışması

Poliüretan filmlerin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanının filmlerin termal kararlılıklarına etkisi, TGA çalışması ile incelenmiştir. Tablo 4.3 ve Şekil 4.8'ten görüldüğü gibi çapraz bağlama ajanı kullanılarak hazırlanan filmlerin ilk bozunma sıcaklıklarının, çapraz bağlama ajanı kullanılmadan hazırlanan filmlerinkinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3: TGA sonuçları

Poliüretan Film	Bozunma Sıcaklığı (°C)					
	%10 Kütle Kaybı	%20 Kütle Kaybı	%40 Kütle Kaybı	%50 Kütle Kaybı	%60 Kütle Kaybı	%80 Kütle Kaybı
LPU1 NC	242	287	363	383	402	440
LPU1WC	227	260	352	379	398	440
LPU2 NC	232	280	369	389	404	433
LPU2WC	224	260	359	384	404	454

Çapraz bağlanma miktarı arttıkça polimer filmlerin termal kararlılıklarının arttığı bilindiğinden, çapraz bağlama ajanı kullanılarak üretilen poliüretan filmlerin termal kararlılıklarının daha düşük olmasına, çapraz bağlama ajanının sahip olduğu kalsiyum metalinin neden olduğu düşünülmektedir. Metal iyonu, polimerin düşük sıcaklıklardaki bozunmasına hızlandırıcı yönde etki ederken, yüksek sıcaklıklarda bu etki azalmaktadır [36].

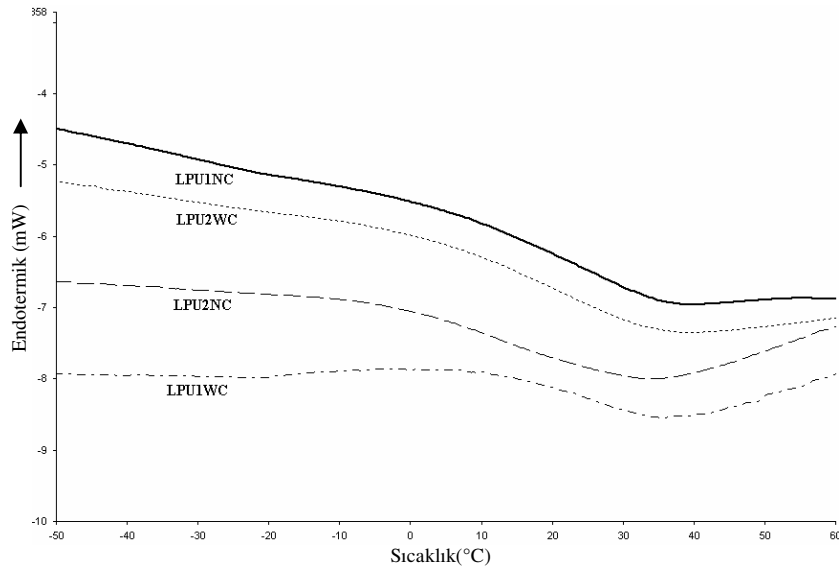


Şekil 4.8: Poliüretan filmlerin TGA grafikleri

Tablo 4.2 ve Şekil 4.8'den görüldüğü üzere çapraz bağlama ajanı eklenerek hazırlanan filmlerin TGA sonuçları karşılaştırıldığında, katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen filmlerin sıcaklık kararlılıklarında önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir. Bunun yanında çapraz bağlama ajanı eklenmeden hazırlanan filmler içinde aynı vargıya varılmıştır.

4.2.6 DSC Analizi

Polimer filmlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC ile belirlenmiştir. Şekil 4.9'da poliüretan filmlerin DSC grafikleri görülmektedir. Buna göre katalizörsüz olarak sentezlenen polimerden üretilen LPU1NC ve LPU1WC kodlu filmlerin T_g değerleri sırasıyla 18 ve 21 °C olarak bulunmuştur. Katalizörlü olarak sentezlenen polimerden üretilen LPU2NC ve LPU2WC kodlu filmlerin T_g değerleri ise sırasıyla 10 ve 19 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9: Poliüretan filmlerin DSC grafiği

DSC sonuçlarından çapraz bağlama ajanı içeren poliüretan filmlerin daha yüksek T_g değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.2.7 DMA Çalışması

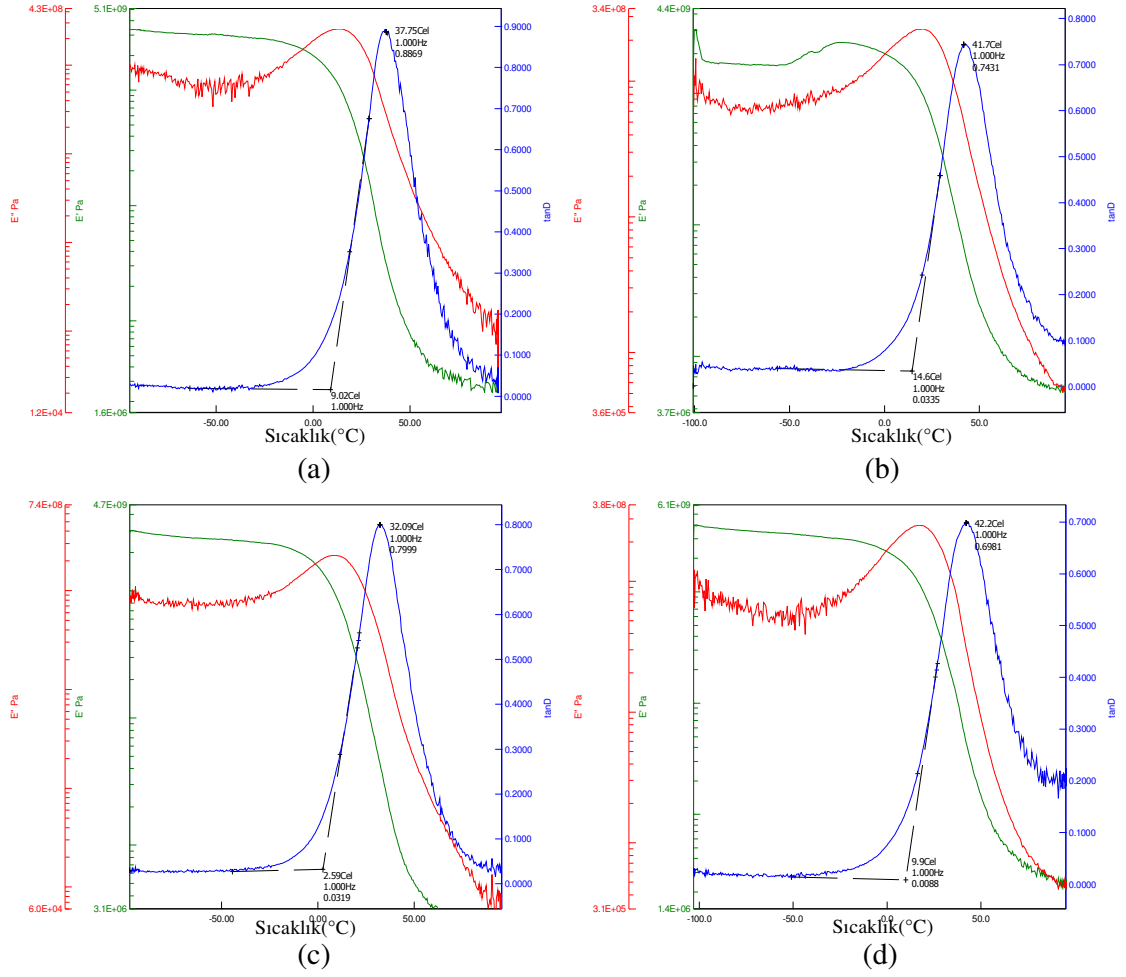
DMA malzemenin viskoelastik özelliklerini belirlemede kullanılan en önemli yöntemdir. Malzemeye salınımlı bir kuvvet uygulanması sonucunda, malzemenin bu kuvvete karşı verdiği cevabı analiz eder. Malzemeye uygulanan kuvvet gerilim ve malzemenin uğradığı deformasyon ise gerinim olarak tanımlanır. Sinüzoidal gerilim

altında malzemenin verdiği cevap, kendini elastik sınırlar içinde tutacak şekilde benzer bir gerinim dalgası üretmek yönünde olur. İdeal elastik malzemeye uygulanan gerilimle oluşan deformasyon arasındaki faz farkı sıfır iken ideal viskoz davranışta gerilim ile deformasyon arasındaki faz farkı 90° dir. Gerçek sistemlerde ise faz açısı (δ) ve pik genliği incelenerek malzemenin viskozite, modül ve diğer özellikleri belirlenebilir. Viskoelastik malzemeler ise hem viskoz hem elastik özellik taşıdıklarından, salınımlı gerilime karşı deformasyondan ölçülen faz farkı 0 ile 90 arasındadır.

DMA grafiklerinde, malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçütü ve elastik karakterin göstergesi depolama modülüdür ve E' ile gösterilmektedir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisi ve viskoz karakterinin göstergesi ise E'' ile gösterilen kayıp modülüdür. Malzemede depolanan enerjinin malzeme tarafından dağıtılabılme özelliği ise kayıp modülün depolama modülüne oranı olarak tanımlanan $\tan(\delta)$ 'dır [37].

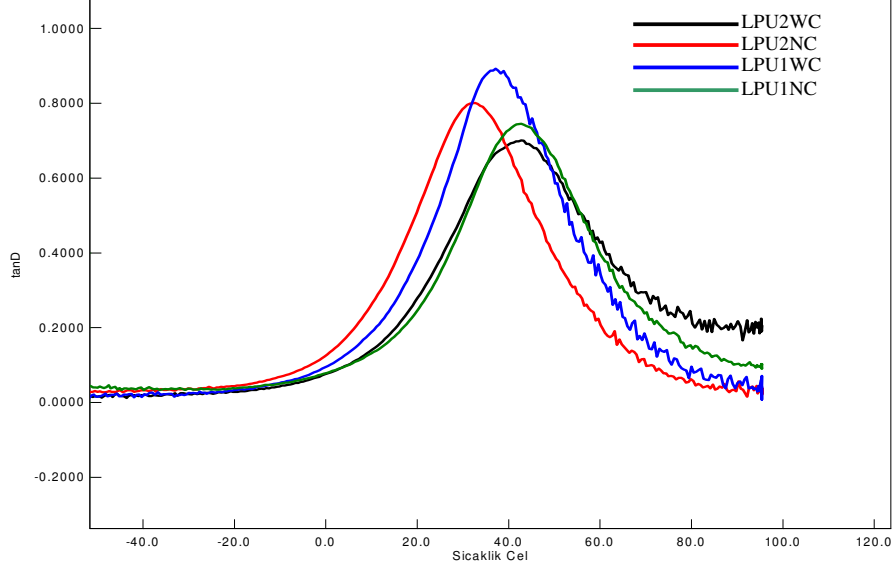
Üretilen poliüretan filmlerin DMA çalışması sonucunda 1 Hz frekansta $\tan(\delta)$, depolama modülü ve kayıp modülün sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.10'daki gibi elde edilmiştir.

$\tan(\delta)$ pikinin maksimum olduğu tepe noktasındaki sıcaklık değeri malzemenin T_g değerini vermektedir [38]. Buna göre, katalizörsüz olarak sentezlenen polimerden üretilen LPU1NC ve LPU1WC kodlu filmler için T_g değerleri sırasıyla 38 ve 42 °C iken, katalizörlü olarak sentezlenen polimerden üretilen LPU2NC ve LPU2WC kodlu filmler için T_g değerleri sırasıyla 32 ve 42 °C olarak bulunmuştur. DSC göre DMA ile malzemenin T_g değerinin daha yüksek bulunması literatür ile uygunluk göstermektedir [37].



Şekil 4.10: Poliüretan filmlerin DMA grafikleri (a) LPU1NC (b) LPU1WC (c) LPU2NC (d) LPU2WC

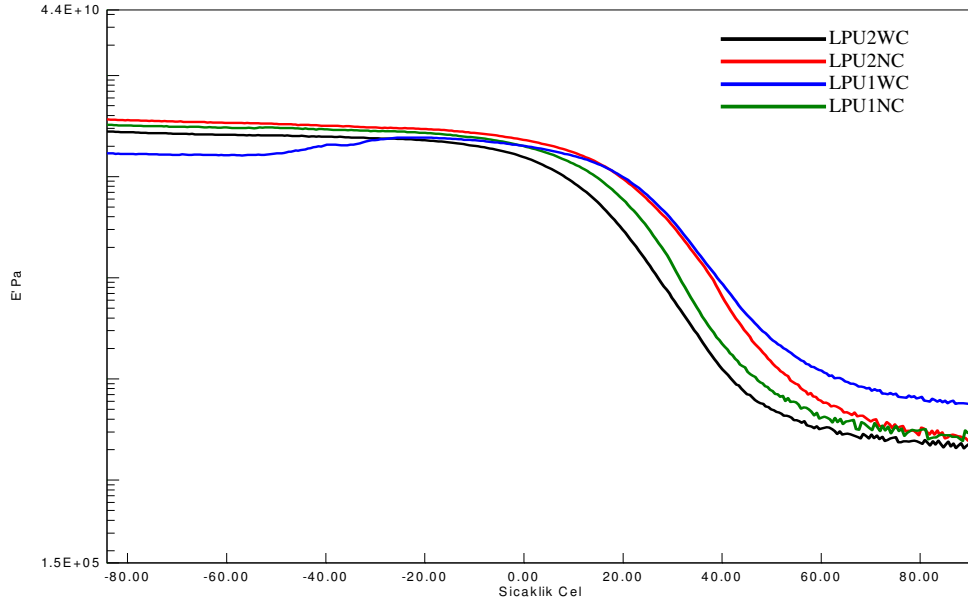
Tan(δ) piklerinin yüksekliği malzemenin molekül zincirlerinin hareketliliği hakkında bilgi verirken, genişliği ise çapraz bağlanmanın homojenliği hakkında bilgi vermektedir. Tan(δ) pik yüksekliği arttıkça malzemenin yapısındaki moleküllerin zincir hareketliliği de artmaktadır [39]. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi molekül hareketliliği en fazla olan poliüretan filmler LPU1NC ve LPU2NC kodlu, çapraz bağlanma ajanı içermeyen filmlerdir. Bunun temel nedeni ise bu filmlerin çapraz bağlanma miktarının daha az olmasından dolayı filmlerin esnekliğinin daha fazla olmasıdır.



Şekil 4.11: Poliüretan filmlerin $\tan(\delta)$ pikinin sıcaklıkla değişim grafiği

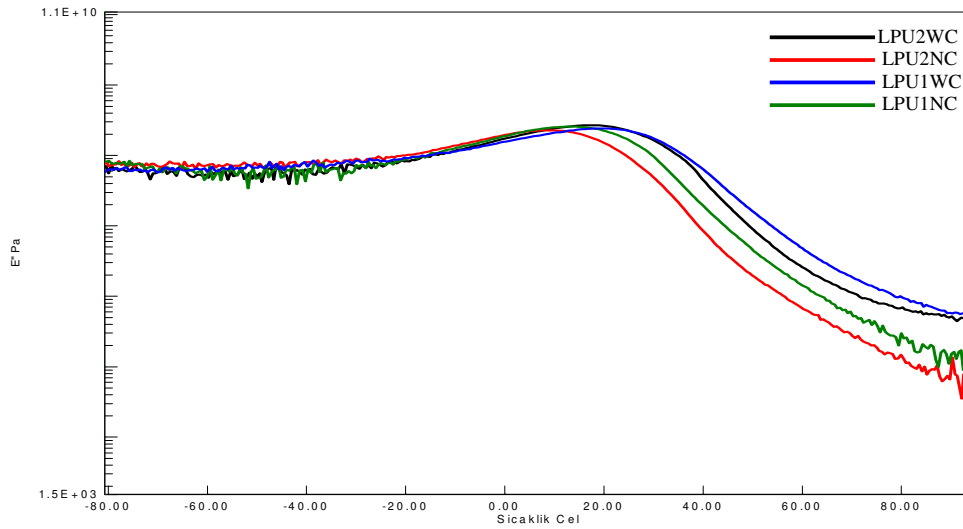
Tan(δ) pikinin geniş olması heterojen bir çapraz bağlanma olduğunun göstergesidir [40]. Şekil 4.11’de görülen tan(δ) piklerinin genişlikleri DMA cihazının yazılım programı kullanılarak karşılaştırılmıştır. Buna göre en uniform çapraz bağlanmanın LPU1NC ve LPU2NC kodlu, çapraz bağlanma ajanı içermeyen filmlerde olduğu görülmektedir. Filmler için çapraz bağlanma homojenliği LPU2WC, LPU1WC, LPU1NC ve LPU2NC sırasıyla artmaktadır. Bu ise kullanılan çapraz bağlanma ajanının malzeme boyunca etki etmesinden dolayı, heterojen bir çapraz bağlamaya neden olmasıyla açıklanabilir.

DMA depolama modülü grafiği malzemenin çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. T_g değerinden önceki ve sonraki plato bölgelerindeki depolama modülleri arasındaki fark arttıkça, polimerin çapraz bağlanma miktarı azalmaktadır [40]. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi poliüretan filmlerden çapraz bağlanma miktarı en fazla olan LPU2WC kodlu filmidir. Filmlerin çapraz bağlanma miktarı LPU2NC, LPU1NC, LPU1WC ve LPU2WC şeklinde artmaktadır.



Şekil 4.12: Poliüretan filmlerin depolama modülünün sıcaklıkla değişim grafiği

DMA kayıp modül grafiklerinden malzemenin deformasyona uğradığında kaybettiği enerjiyle ilişkili olarak polimer zincirlerindeki hareketliliği gösterir. Bu da yüksek ve geniş kayıp modülü grafiklerinin malzemenin darbe direnci gibi mekanik özellikleri ile ilgili olduğunu göstermektedir. Kayıp modülü grafiklerinin genişliğinin artmasıyla malzemenin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu sonucuna varılabilir [40]. Şekil 4.13'den çapraz bağlama ajanı içeren filmlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13: Poliüretan filmlerin kayıp modülünün sıcaklıkla değişim grafiği

4.2.8 Temas Açısı Ölçer

Polimer filmlerin hidrolitik karakterlerini belirlemek amacıyla temas açısı ölçer kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Test sıvısı olarak distile su kullanılmıştır. Tablo 4.4'te poliüretan filmler için temas açısı değerleri görülmektedir.

Tablo 4.4: Poliüretan filmlerin temas açısı sonuçları

Poliüretan Film	LPU1NC	LPU1WC	LPU2NC	LPU2WC
Temas Açısı (°)	86	50	72	62

Tablo 4.4'te de görüldüğü gibi çapraz bağlama ajanı içeren poliüretan filmler daha hidrolifilik karakterdedir.

4.3 Film Özellikleri

Polimerlerin film özelliklerinin belirlenmesi için kuruma süresi tayini, suya, aside ve alkaliye dayanıklılık, esneklik ve yapışma testi, sertlik özelliği tayini testleri uygulanmıştır. Bu testlerin bir kısmı ticari yara örtü malzemesi olan Opsite ile karşılaştırılmıştır. Polimerlerin film özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Polimerlerin film özellikleri

Uygulanan Test	LPU1WC	LPU2WC	OPSITE
Kuruma Süresi (dak.)	7	5	-
Suya Dayanıklılık (dak.)	26	30	
Aside Dayanıklılık	Değişim Yok	Değişim Yok	Değişim Yok
Alkaliye Dayanıklılık	Renkte Sararma	Renkte Sararma	Değişim Yok
Esneklik (mm)	2	2	2
Yapışma	2B	2B	-
Sertlik	33	30	-

Katalizörlü ve katalizörsüz olarak hazırlanan poliüretanların film özellikleri arasında önemli fark olmadığı görülmüştür. Hazırlanan poliüretanların suya ve aside karşı dayanıklılık özellikleri oldukça iyi iken, alkali çözeltisine karşı filmin renginde sararma ve kaplandığı cam yüzeyden kısmen ayrılma gözlenmiştir. Poliüretanların aside karşı dayanıklılık özellikleri, ticari yara örtü malzemesi olan Opsite ile aynı iken, alkaliye karşı Opsite'tan daha az direnç gösterdiği belirlenmiştir. Esneklik özelliğinin de oldukça iyi olduğu ve test aletinin en küçük çaplı (2 mm) silindiri kullanıldığında yüzeyde herhangi bir deformasyon meydana gelmediği gözlenmiştir. Opsite ile yapılan esneklik deneyinde poliüretanların Opsite ile aynı esneklik değerine sahip olduğu görülmüştür. Yapışma testi için özel bir bıçakla kesilip üzerine yapıştırılan banda kaplanmanın yapışma miktarı belirlenmiştir. Polimerlerin yapışma testi sınıflandırmasına göre 2B sınıfında yer aldığı gözlenmiştir. Buna göre plaka üzerindeki kaplamanın kesilen kısımların köşeleri boyunca yüzeyden ayrıldığı, banda yapışmanın az olduğu görülmüştür. Uygulanan testle 5B sınıfının en iyi yapışma özelliği gösteren malzemeleri 0B ise en kötü yapışma özelliği gösteren malzemeleri temsil ettiği düşünülürse 2B orta yapışma özelliğine sahip malzemeleri kapsar. Bu sonuç yara örtü malzemesi için istenen bir özelliktir. Çünkü malzemenin yaraya yapışması ancak yüzeyden uzaklaştırma sırasında ise iyileşme sürecinde oluşan dokuların zarar görmemesi istenir. Poliüretanların sertlik dereceleri incelendiğinde aralarında herhangi bir önemli fark olmadığı belirlenmiştir.

4.4 Poliüretanların Mekanik Özellikleri

Yapılan mekanik testlerin sonucunda elde edilen çekme mukavemeti ve kopma anındaki uzama miktarları Tablo 4.6'te görülmektedir.

Tablo 4.6: Poliüretan filmlerin mekanik özellikleri

Poliüretan Film	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Anındaki Uzama (%)
LPU1NC	2.2	55.5
LPU1WC	5.4	25.2
LPU2NC	2.2	64.1
LPU2WC	5.6	28.9

Yapılan mekanik testlerin sonunda çapraz bağlama ajanı kullanılarak hazırlanan filmlerin çekme mukavemetlerinin daha yüksek iken, yüzde uzama miktarlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur.

4.5 Poliüretanların Biyoparçalanma Özellikleri

LPU1WC kodlu poliüretandan üretilmiş filmlerin 37 °C’de ve pH değeri 7.4 olan tampon fosfat tuz çözeltisindeki ağırlık kayıpları Tablo 4.7 görülmektedir.

Tablo 4.7: LPU1WC filmlerinin biyoparçalanma yüzdeleri

Biyoparçalanma Süresi (Hafta)	1	2	3	4
Kütle Kaybı(%)	4.7	4.8	5.9	9.8

4 hafta sonunda LPU1 kodlu poliüretanın %9.8 oranında ağırlık kaybına uğradığı belirlenmiştir.

4.6 Poliüretanların Su Absorpsiyon Özellikleri

LPU1WC kodlu poliüretan filmlerin ağırlıklarında meydana gelen değişim incelendiğinde, filmlerin absorpladıkları sudan dolayı ağırlıklarında %9.87 oranında artış olduğu belirlenmiştir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada film tipi yara örtü malzemesi olarak kullanılmak üzere yağ asidi temelli poliüretan filmler üretilmiştir. Hazırlanan poliüretanların çapraz bağ yaparak film haline gelmelerini sağlamak amacıyla, iki çift bağa sahip linoleik asit poliüretan sentezinde kullanılmıştır. Hidroksil kaynağı olarak gliserin ve linoleik asitten sentezlenen kısmi gliserid karışımı aromatik yapılu toluen diizosiyanat ile katalizörlü ve katalizörsüz olarak reaksiyona sokularak poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir. Son olarak film haline getirilen poliüretanların mekanik, fiziksel ve yapısal özelliklerinin yanında biyoparçalanma ve su absorpsiyonu özellikleri de belirlenmiştir. Film üretimi sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanının bu özellikler üzerindeki etkisini görmek amacıyla, çapraz bağlama ajanlı ve ajansız filmler üretilmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin hemen hemen aynı karakteristik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Üretilen filmlerin biyomedikal saflıkta ve biyouyumlu olmasını sağlamak amacıyla reaksiyonun katalizörsüz olarak gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

X ışınları analizi sonucunda hazırlanan polimer filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Film hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanının filmlerin morfolojik özelliklerinde herhangi bir değişime neden olmaksızın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

Poliüretan filmlerin termal özellikleri incelendiğinde, çapraz bağlama ajanının içerdiği kalsiyum metalinin filmlerin ilk bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü gözlenmiştir. Ancak bu etki yüksek sıcaklıklarda ortadan kalkmaktadır.

Çapraz bağlama ajanının poliüretan filmlerin T_g değerleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, çapraz bağlama ajanının filmlerin T_g değerlerini arttırdığı belirlenmiştir.

DMA $\tan(\delta)$ grafiğinden çapraz bağlama ajanı içermeyen poliüretan filmlerin daha homojen bir çapraz bağlanmaya sahip olduğu görülmüştür. Depolama ve kayıp

modüllerinden çapraz bağlama ajanı içeren filmlerin mekanik özelliklerinin daha iyi ve çapraz bağlanma miktarının daha fazla olduğu görülmüştür.

Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde ise, film oluşumu sırasında kullanılan çapraz bağlama ajanının çekme mukavemetini arttırdığı, ancak yüzde uzama miktarını azalttığı görülmüştür.

Temas açısı ölçüm sonuçlarından çapraz bağlama ajanı kullanılarak hazırlanan filmlerin daha hidrofilik yapıda olduğu belirlenmiştir.

Üretilen polimerlerin film özellikleri incelendiğinde kısa kuruma süresine, oldukça iyi esneklik ve yapışma özelliklerine sahip oldukları gözlenmiştir. Filmlerin aside ve suya karşı dirençleri, alkali direncine göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen bilgilere göre katalizörlü ve katalizörsüz olarak üretilen polimerler yara örtü malzemesi olarak kullanılabilir özelliklere sahiptir. Ancak poliüretan filmlerin biyouyumluluk sonuçları dikkate alınarak reaksiyon ve film üretim yöntemi tercih edilmelidir. Reaksiyonun katalizörsüz olarak gerçekleştirilmesi biyouyumluluk çalışmalarını olumlu olarak etkileyeceği ve üretilen poliüretan filmlerin yara örtü malzemesi olarak kullanılabilirliği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Howard, G.T.**, 2002. Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**, 245-252.
- [2] **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.
- [3] **Bruin, P.** 1992. Biomedikal polyurethane networks, *PhD Thesis*, Rijksuniversiteit Groningen, Netherlands.
- [4] **John, J., Bhattachary, M. and Turner, B.R.**, 2002. Characterization of Polyurethane Foams from Soybean Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 3097-3107.
- [5] **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.
- [6] **Feldman, D. and Barbalata, A.**, 1996. *Polyurethanes*, pp. 272-318, Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications, Chapman and Hall, London.
- [7] **Elias H.G.**, 1997. An Introduction to Polymer Science, VCH Pub. Inc. Michigan.
- [8] **Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H.**, 1998. Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polymer International*, **47**, 445-450.
- [9] **Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift, G.**, 2005. Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, U.S.A.
- [10] **Ulubayram, K. and Hasirci, N.**, 1992. Polyurethanes: effect of chemical composition on mechanical properties and oxygen permeability, *Polymer*, **33**, 2084-2088
- [11] **Yilgör E. and Yilgör I.**, 1999. Hydrophilic polyurethane membranes: influences of soft block composition on the water vapor permeation rates, *Polymer*, **40**, 5575-5581.
- [12] <http://www.specialchem4adhesives.com/documentsas/indexables/editorial/articles/1037/f1.jpg>, Mart 2005.
- [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** (4) 161-165 .
- [15] **Senthilkumar, N., Raghavan, A. and Nasar, A.S.,** 2005. Novel metal-containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **206**, 2490-2500
- [16] **Baumgartner, J.N., Yang, C.Z. and Cooper, S.L.,** 1996. Physical property analysis and bacterial adhesion on a series of phosphonated polyurethanes, *Biomaterials*, **18**, 831-837.
- [17] **Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L,** 1998. Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC.
- [18] **Barbucci, R.,** 2002. Integrated Biomaterial Science, Kluwer Academic Publishers Hingham, MA, USA.
- [19] **Helfman, T.,Ovington, L. and Falanga, V.,** 1994. Occlusive Dressings and Wound Healing, *Clinical Dermatology*, **12**, 121-127.
- [20] **Groot, J.H., Vrijer, R., Wildeboer, B.S., Spaans, C.S. and Pennings, A.J.,** 1997. New biomedical polyurethane ureas with high tear strengths, *Polymer Bulletin*, **38**, 211-218.
- [21] **Shtilman, M. I.,** 2003. *Polymer Implants*, pp.126-137, Polymeric Biomaterials Part I, Boston.
- [22] **Anderson J. M., Gristina A. G., Hanson S. R., Harker L. A., Johnson R. J., Merritt K., Naylor P. T., and Schoen J. F.,** 1996. *Burn Dressings*, Biomaterials Science, Academic Press Inc
- [23] **Boyce, S.T.,** 1996. *Skin Repair With Cultured Cells and Biopolymers*, pp. 347-368, Human Biomaterials Applications, New Jersey.
- [24] **Singer, A.J., Mohammad, M., Thode Jr, H.C. and McClain, S.A.,** 2000. Octylcyanoacrylate versus polyurethane for treatment of burns in swine: randomized trial, *Burns*, **26**, 388-392.
- [25] **Santerre, J.P., Woodhouse, K., Laroche, G. and Labow, R.S.,** 2005. Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials, *Biomaterials*, **26**, 7457-7470.
- [26] **Kim, D.Y. and Kim, S.C.,** 1997. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting compositions, *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 343-352.
- [27] **Guan, J., Sacks, M.S., Beckman, E.J. and Wagner, W.R.,** 2004. Biodegradable poly(ether ester urethane)urea elastomers based on poly(ether ester) triblock copolymers and putrescine: synthesis, characterization and cytocompatibility, *Biomaterials*, **25**, 85-96.
- [28] **Cocks, L.V. and Van Rede, C.,** 1966. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, Academic Press, London.
- [29] **ASTM D 1640-03,** 2003. Drying, Curing or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature, *Annual Book of ASTM Standarts*.

- [30] **ASTM D 1647-89**, 1996. Resistance to Water and Alkali of Dried Films of Varnishes, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [31] **ASTM D 3359-02**, 2002. Measuring of Adhesion by Tape Test, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [32] **DIN 53 152**, 1959. Deutsche Normen Herausgegeben vom Deutschen Normen Ausschuss (DNA).
- [33] **ASTM D 2134-93**, 2001. Softening of Organic Coatings by Plastic Compositions, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [34] **ASTM D 5035-95**, 2003. Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Textile Fabrics (Strip Test).
- [35] **Meneghetti, S.M.P., Souza, R.F., Monteiro, A.L. and Souza M.O.**, 1998. Substitution of lead catalyst by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 219-224.
- [36] **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.
- [37] **Menard, K.P.**, 1999. Dynamic mechanical Analysis, A Practical Introduction, CRC, USA.
- [38] **Lu, H., Obeng, Y. and Richardson, K.A.**, 2003. Applicability of dynamic mechanical analysis for CMP polyurethane pad studies, *Materials Characterization*, **49**, 177-186.
- [39] **Tregub, A., Sorooshian, G.Hg.J. and Moinpour, M.**, 2005. Thermoanalytical characterization of thermoset polymers for chemical mechanical polishing, *Thermochimica Acta*, **439**, 44-51.
- [40] **Crawford, D.M. and Escarsega, J.A.**, 2000. Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications, *Thermochimica Acta*, **357-358**, 161-168.

ÖZGEÇMİŞ

Güncem GÜLTEKİN 1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Gebze Fatih İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini ise Gebze Sarkuysan Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirdikten sonra aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.