

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİETİLEN GLİKOL VE HİNT YAĞI TEMELLİ ŞEKİL HAFIZA
ÖZELLİĞİ GÖSTEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mirey BONFİL

506091046

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİETİLEN GLİKOL VE HİNT YAĞI TEMELLİ ŞEKİL HAFIZA
ÖZELLİĞİ GÖSTEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mirey BONFİL

506091046

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. F.Seniha GÜNER

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091046 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mirey BONFİL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**POLİETİLEN GLİKOL VE HİNT YAĞI TEMELLİ ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİ GÖSTEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. F. Seniha GÜNER**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Oya GALİOĞLU ATICI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**

Savunma Tarihi : **25 Ocak 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı yürüten, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan ve her türlü konuda yanımda olup beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. F. Seniha GÜNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na, bilimsel çalışmam sırasında bana destek olan TÜBİTAK'a da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım esnasında, bana yardımcı olan Kim.Yük. Müh. Işık YAVUZ'a çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan arkadaşlarım Cansu ÇITAK, Asuman KOÇ ve Ar. Gör. Dilek DALGAKIRAN başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, tüm tezim sırasında bana desteklerini esirgemeyen Ayça AKDOĞAN ve Beyza KURDOĞLU'na da teşekkür ederim.

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

Aralık 2011

Mirey BONFİL

(Kimyager & Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİ.....	3
2.1 Şekil Hafıza Özelliği.....	3
2.1.1 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin yapısal özellikleri.....	7
2.1.2 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin termodinamik ve termomekanik özellikleri.....	8
2.1.3 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin karakterizasyon test yöntemleri.....	11
2.1.3.1 Termomekanik testler.....	11
2.1.3.2 Bükülme testi.....	14
2.1.3.3 Sıcaklık - mikroskop testi.....	15
2.2 Şekil Hafızalı Poliüretanlar.....	16
2.2.1 Şekil hafızalı poliüretanların kullanım alanları.....	18
2.3 Literatürde yapılan çalışmalar.....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	25
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	25
3.2 Polimer Sentezi.....	26
3.2.1 Reaksiyon karışımının hazırlanması.....	26
3.2.2 Poliüretan sentezi.....	27
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri.....	28
3.3.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	28
3.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	28
3.3.3 Dinamik mekanik analiz (DMA).....	28
3.3.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA).....	28
3.3.5 Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığının (M_c) ve hesaplanması.....	28
3.3.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü.....	30
3.3.7 X-ışını kırınımı (XRD).....	31
3.3.8 Polimerlerin şişme davranışları.....	32
3.3.9 Jel içeriklerinin belirlenmesi.....	32
3.3.10 Polimerlerin yoğunlukları.....	32
3.3.11 Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi.....	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1 Poliüretan Sentezi.....	35
4.2 Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	36

4.2.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	36
4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	37
4.2.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)	38
4.2.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)	42
4.2.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (v_c)	43
4.2.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi	45
4.2.7 X-ışını kırınımı verilerinin değerlendirilmesi (XRD).....	46
4.2.8 Poliüretanların şişme davranışları.....	48
4.2.9 Poliüretanların jel içeriği	48
4.2.10 Poliüretanların yoğunlukları	49
4.2.11 Poliüretanların şekil hafıza özelliklerinin hesaplanması	50
4.2.11.1 Polimer yapısının şekil hafıza performansına etkisi.	50
4.2.11.2 Programlama kademesindeki soğutma hızının polimerin şekil hafıza performansına etkisi.	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR.....	61
EKLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

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

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Şekil hafızalı polimer ve şekil hafızalı alaşımların kıyaslanması.	4
Çizelge 3.1 : Polietilen glikolün özellikleri.....	25
Çizelge 3.2 : Hint yağının özellikleri.....	25
Çizelge 3.3 : Hegzametilen diizosiyanatın bazı özellikleri	26
Çizelge 3.4 : 1,4-bütandiolun bazı özellikleri.....	26
Çizelge 4.1 : Sentezlenen poliüretan filmlerin kodları	36
Çizelge 4.2 : Poliüretanların DSC termogramından elde edilen T_g ve T_m değerleri	38
Çizelge 4.3 : DMA verilerinden hesaplanan T_g değerleri.....	42
Çizelge 4.4 : Poliüretanların TGA sonuçları	42
Çizelge 4.5 : Poliüretanların v_c ve M_c sonuçları.....	44
Çizelge 4.6 : Poliüretan filmlerin temas açısı ve yüzey serbest enerjisi değerleri	46
Çizelge 4.7 : Sentezlenen poliüretanların kristaliniteleri.....	47
Çizelge 4.8 : Sentezlenen poliüretanların jel içerikleri.....	49
Çizelge 4.9 : PU filmlerinin sert bölge içerikleri ve şekil hafıza özelliği parametreleri.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Poli(norbornen)	1
Şekil 1.2 : Risinoleik asit	2
Şekil 2.1 : Şekil hafıza özelliğinin iki temel aşaması	5
Şekil 2.2 : Şekil hafıza özelliği	5
Şekil 2.3 : Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal şekil (b) geçici şekil (c) geri dönen şekil.....	6
Şekil 2.4 : Tek - çift yönlü şekil hafıza özelliği (a) kalıcı şekil (b) geçici şekil (c) tekrar ısıtma sonrası alınan şekil (d) tekrar soğutma sonrası alınan şekil .	6
Şekil 2.5 : Üçlü şekil hafıza gösteren polimerin aşamaları	6
Şekil 2.6 : Blok kopolimerlerin şematik gösterimi (sert ve yumuşak bölge)	7
Şekil 2.7 : Polimer ağlarının sentezlenmesi a- polimerizasyon b- lineer polimerlerin çapraz bağlanması	8
Şekil 2.8 : Termomekanik döngü şematik gösterimler	9
Şekil 2.9 : Termomekanikal döngü prosesler	10
Şekil 2.10 : Kuvvet-deformasyon-sıcaklık diyagramı	10
Şekil 2.11 : Termomekanik döngü test cihazı: 1- numunenin gerilme test cihazı, 2- sabit sıcaklık odası, 3- üst kıskaç, 4- şekil hafızalı polimer, 5- alt kıskaç	11
Şekil 2.12 : Üzerine kuvvet uygulanan şekil hafızalı polimer köpüğü.....	11
Şekil 2.13 : Basınç - gerilim grafiği.....	12
Şekil 2.14 : Gerginliğin geri kazanımının şematik görünümü.....	13
Şekil 2.15 : Bükülme testi.....	14
Şekil 2.16 : Sıcaklık - mikroskop testi eğrisi.....	15
Şekil 2.17 : Üretan yapısı	16
Şekil 2.18 : Poliüretan sentezi	16
Şekil 2.19 : Hammaddelere göre üretan yapıları	17
Şekil 2.20 : Poliüretan yapısındaki bölgeler	17
Şekil 2.21 : Şekil hafızalı poliüretanların ilaç salımı.....	19
Şekil 2.22 : Yara kapanmasında kullanılan sütür	20
Şekil 3.1 : (a) PEG, (b) HY'nin kimyasal yapıları	25
Şekil 3.2 : HDI'nın kimyasal yapısı	26
Şekil 3.3 : 1,4-bütandiolün kimyasal yapısı	26
Şekil 3.4 : Poliüretan sentezi için deney düzeneği	27
Şekil 3.5 : Nara & Komiya yöntemi ile kristalinite hesabı.....	31
Şekil 3.6 : Test aşamalarının blok diyagramı.	33
Şekil 4.1 : (a) PEG ile, (b) HY ile PU sentez reaksiyonu	35
Şekil 4.2 : Sentezlenen poliüretanın şematik görüntüsü.....	36
Şekil 4.3 : (a) Reaksiyon başlangıç karışımının, (b) PU-3000-50 kodlu filmin FT-IR.....	37
Şekil 4.4 : PU filmlerin depolama modülleri (E')	40
Şekil 4.5 : PU filmlerin kayıp modülleri (E'')	41
Şekil 4.6 : PU filmlerin tan δ pikleri.....	41

Şekil 4.7 : PU filmlerin Q-çözünürlük parametreleri grafiği.....	44
Şekil 4.8 : Temas açısı şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.9 : Poliüretan filmlerin XRD grafiği.....	47
Şekil 4.10 : Poliüretan filmlerin şişme oranları	48
Şekil 4.11 : PU filmlerin yoğunlukları grafiği	49
Şekil 4.12 : Şekil hafıza özelliğinin aşamaları.....	51
Şekil A.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	68
Şekil A.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	68
Şekil A.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	69
Şekil A.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	69
Şekil A.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	70
Şekil A.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	70
Şekil A.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	71
Şekil A.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	71
Şekil A.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	72
Şekil B.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	73
Şekil B.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	73
Şekil B.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	74
Şekil B.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	74
Şekil B.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	75
Şekil B.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	75
Şekil B.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	76
Şekil B.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	76
Şekil B.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği	77
Şekil C.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	78
Şekil C.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	78
Şekil C.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	79
Şekil C.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	79
Şekil C.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	80
Şekil C.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	80
Şekil C.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	81
Şekil C.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	81
Şekil C.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği	82
Şekil D.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	83
Şekil D.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	83
Şekil D.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	84
Şekil D.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	84
Şekil D.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	85
Şekil D.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	85
Şekil D.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	86
Şekil D.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	86
Şekil D.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği	87
Şekil E.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	88
Şekil E.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	88
Şekil E.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	89
Şekil E.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	89
Şekil E.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	90
Şekil E.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	90
Şekil E.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	91
Şekil E.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni	91

Şekil E.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.....	92
---	----

POLİETİLEN GLİKOL VE HİNT YAĞI TEMELLİ ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİ GÖSTEREN POLİÜRETAN FİMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poliüretanlar yüksek kan ve doku uyumluluğu gösteren polimerler olarak bilinmekte ve medikal alanda kullanılan sentetik polimerler arasında ön sıralarda yer almaktadır. Medikal saflıkta elde edilebilmeleri, ayarlanabilir fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmaları ve biyolojik ortama uyumlarının kolayca sağlanması poliüretanların biyomedikal amaçlı kullanımlarını arttırmıştır. Şekil hafıza özelliğinin bulunması, ardından da geliştirilmesi ile polimerlerde bu özellik aranmış ve poliüretanda şekil hafıza özelliğinin var olduğu bulunmuştur. Bunun üzerine poliüretanların şekil hafıza özelliğinin geliştirilmesi ve uygulama alanına yönelik modifikasyonlarının yapılmasıyla ilgili çalışmaların sayısı artmıştır.

Bu çalışmada, polietilen glikol (PEG), hint yağı (HY), hegzametilen diizosiyanat (HDI) ve 1,4-bütandiol (BDO) kullanılarak katalizör ve çözücü kullanılmadan farklı HY/PEG oranlarında ve farklı PEG ortalama molekül ağırlıklarına sahip olacak şekilde biyomedikal saflıkta poliüretan (PU) filmler hazırlanmış ve şekil hafıza özelliklerini belirlemeye yönelik performans testleri yapılmıştır. Çalışmada, PEG 1500, 3000 ve 8000 kullanılmış ve HY/PEG oranı 50/50, 60/40 ve 70/30 olacak şekilde polimer filmler sentezlemiştir.

Poliüretanların şekil hafıza özelliği incelenirken, bükülme testi kullanılmış, şekil hafıza özelliği parametreleri olan şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları belirlenmiştir. Bu yöntem ile, PU filmlerinde hem yumuşak bölge uzunluğunun ve/veya sert bölge içerik yüzdesinin değiştirilmesinin hem de programlama evresindeki soğutma hızının şekil hafıza özelliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sentezlenen PU filmlerin yapısal karakterizasyonu için Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, ısı karakterizasyonu için ısı gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılmıştır. Sentezlenen PU filmlerin kristalografik yapısını aydınlatmak amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen PU filmlerin şişme oranları ve Soxhlet ekstraktörü ile jel içerikleri belirlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı hem Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hem de DMA verilerinden belirlenmiştir.

Yumuşak bölge uzunluğu, sert bölge içeriği, kristalinite, geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğunun şekil hafıza özelliğini etkilediği bilinmektedir. Yapılan çalışmada, yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriği değiştirilerek örnekler hazırlanmıştır. Polimerlerin kristaliniteleri, geçiş sıcaklıkları, çapraz bağ yoğunlukları ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlıkları, yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriğine bağlı olarak değiştirilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, polimerin yumuşak bölge uzunluğu sabitken sert bölge içeriği artırıldığında hem şekil kararlılığı (R_f) hem de şekil hatırlama (R_r) özelliğinin azalmakta olduğu

belirlenmiştir. En yüksek R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin genellikle kristaliniteleri yüksek, sert bölge içerikleri ve çapraz bağ yoğunlukları düşüktür. En düşük R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin ise genellikle amorf yapıda ve HY/PEG oranlarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Yumuşak bölge uzunluğunun arttırılmasının R_f 'i arttığı, R_r 'i ise azalttığı bulunmuştur. Sentezlenen polimer filmlerinin şekil hafıza özelliklerine yumuşak bölge uzunluğu ya da sert bölge içeriğinin hangisinin daha fazla etki ettiğini belirlemek amacıyla, elde edilen verilerden regresyon analizi yapılarak matematiksel bir ifade elde edilmiştir.

Programlama kademesinde uygulanan soğutma hızı da şekil hafıza özelliğini etkilemektedir. Yapılan literatür araştırmasında, hazırlanan bir numune için hem yumuşak bölge uzunluğunu ve sert bölge içeriği gibi yapısal özelliklerin hem de programlama evresindeki soğutma hızının şekil hafıza özelliğine etkisinin incelenmediği görülmüştür. Yapılan bu tez çalışmasında, polimer filme programlama kademesinde iki farklı sıcaklık programıyla geçici şekil kazandırılmış ve bu sıcaklık programlarının şekil hatırlama ve şekil kararlılığına etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, geçiş sıcaklığının arttırılması ile hem R_f hem de R_r 'in bir miktar arttığı belirlenmiştir. Şekil hafıza özelliği kullanılacak poliüretanlarda, numunenin tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla her numune art arda 6 kere test edilmiş ve şekil hafıza özelliği parametrelerinin oranlarında % 2 oranında bir düşüş belirlenmiştir. Sentezlenen tüm PU numunelerinin camsı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığı altında olduğu belirlenmiştir. Numunelerin jel içeriklerinin yumuşak bölge uzunluğuna ve sert bölge içeriğine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Şişme oranlarının yumuşak bölge uzunluğunun artması ve sert bölge içeriğinin azalması ile arttığı bulunmuştur. Temas açısının yumuşak bölge uzunluğunun artması ve sert bölge içeriğinin azalmasıyla düştüğü belirlenmiştir.

Çalışma sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PU-3000-50 kodlu poliüretanın şekil hafıza özelliğinden yararlanılarak, vücut içi uygulamalarda kullanılabilecek malzemeler hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE GLYCOL AND CASTOR OIL BASED-SHAPE MEMORY POLYURETHANE FILMS

SUMMARY

Polyurethanes (PUs) are an important class of materials with wide application such as coatings, binder resins, fibers, and high-performance elastomeric products. Polyurethanes are most preferred polymers among the synthetic polymers which are used in biomedical applications. Medical purity that they can be obtained, the physical and mechanical properties can be adjusted easily to ensure compliance with the nature and the biological environment, increased use of polyurethanes for biomedical applications. For some of these applications such as vascular prostheses, artificial skin, pericardial patches, soft-tissue adhesive, drug delivery devices, scaffolds for tissue engineering, besides biocompatibility, biodegradability is a must have factor.

PU elastomers are multiblock copolymers which include two segments (hard and soft) on its structure and exhibit good elasticity even with a wide variation of hardness. The thermodynamic incompatibility between hard and soft segments leads to microphase separation, which is responsible for the excellent elastomeric properties of PUs. Microphase separation, as well as the chemical structures of soft and hard segments, the types of extender cross-linked reagents that were used, crosslink density and reaction conditions all strongly influence the mechanical properties and thermal stabilities of PU elastomers.

Nowadays, the high price of petroleum raw materials, lack of petroleum products, and strict environmental rules and regulations are pressuring synthetic polymer scientists to use natural renewable resources as the feedstock for the improvement of many industrially important polymers. The preparation of polymers from renewable sources such as vegetable oil-based materials becomes popular because of these concerns, especially economic and environmental concerns. The vegetable oils also have other advantages such as renewability, easy availability in a large quantity, environmental friendliness, biodegradability, and overall low cost. Vegetable oils are triglycerides of fatty acids. In order to use these compounds as starting materials for polyurethane synthesis, it is needed to functionalize them to form polyols. Among vegetable oils, castor oil represents a talented raw material due to its low cost, low toxicity, and its availability as a renewable agricultural resource. Its major ingredient, ricinoleic acid (12-hydroxy-cis-9-octadecenoic acid), is a hydroxyl containing fatty acid. So, castor oil can be used directly as a raw material for the preparation of polyurethanes without any extra modification. Occurrence of ester groups in the structure of plant oil renders prepared polyurethanes to be hydrolytically degradable.

Shape memory materials (SMMs) are smart materials that have the ability to return from a deformed state (temporary shape) to their original shape induced by an external effect. The external effect can be thermal heating, light, electric and magnetic field *etc.* Because of the simplicity for setting, the commonly used effect is

thermal heating. A thermo sensitive shape memory material has a capability to recover its temporary shape to original shape above a transition temperature.

The first shape memory polymer (SMP), polynorbornene, was produced by Nippon Zeon Company in 1984. Following, different forms of SMPs, such as poly (isoprene-butadiene-styrene), polyurethane, polystyrene, *etc.* have been prepared. SMPs have lots of advantages, they can be classified as showing much better versatility of chemical structure, lower manufacturing cost, easier pretreatment procedure, higher recoverable deformation, low density and lower recovery temperature. Due to these versatile properties, SMPs are used in aerospace, textile and cosmetics industries and for biomedical applications.

Shape memory polyurethanes (SMPUs) are one of the most typical thermo-sensitive SMPs, which were extensively studied in the near past decades. SMPU, first developed by Mitsubishi Chemical in 1988, is the most preferred because of its distinguished properties covering a wide shape recovery temperature range (-30 to $+70^{\circ}\text{C}$), easy processing conditions, a high shape recovery rate and a possible biocompatibility. A segmented SMPU has two phases (hard and soft segments) on its structures, and these segments cause phase separation. The crystalline part of polyurethane occurs in soft segment which forms reversible phase and also, it determines the shape recovery temperature. Soft segment absorbs the energy of external effect and keeps the material elastic at low temperature. On the other hand, the hard segment composes the frozen phase. Hydrogen bonding and dipole-dipole interaction hold hard segments together, thus original shape of the polymer is recovered on heating above the transition temperature. The shape memory effect of SMPU is especially influenced by the hard segment content (HSC) and the soft segment length (SSL). The shape memory effect is not only related to the material structure, but also the applied process such as programming or shape-holding conditions. Depending on the area that is to be used, SMP should have some properties. From a biomedical point of view, it is important to produce biodegradable and biocompatible SMP which has a high shape recovery rate and a recovery temperature near the human body temperature. The biodegradable and biocompatible SMPU has been used for heart stents, apparatus for obesity, ear canal, *etc.*

Since the main aim of this study is to prepare shape memory polymers for tailored transition temperature close to human body temperature, two of the most important parameters which are polymer composition and programming conditions, were investigated. For this purpose, firstly, a series of polyurethane were prepared from polyethylene glycol with different molecular weight (PEG 1500, 3000 and 8000) and castor oil by one-shot bulk polymerization method. Hexamethylene diisocyanate and 1,4-buthane diol were used as diisocyanate component and chain extender, respectively. It is important to use chain extenders and crosslink agents in the synthesis. Since researchers found that the linear SMPUs are not able to withstand the cyclic distortion and recovery test, shape memory effect is tried on crosslinked PUs. The addition of a crosslinking agent into the polyurethane chain improved the mechanical and shape memory properties, retention of high shape recovery rate after repetitive test cycles and attainment of higher mechanical properties. These PUs synthesis were catalyst- and solvent-free synthesis. Then, their shape memory properties were determined by bending test with two different cooling rates in programming step, and the influence of HSC, SSL and cooling rate on shape memory properties were investigated. Shape memory properties such as shape fixity rate (R_f) and shape recovery rate (R_r) of the polyurethanes were determined by bending test at

two different temperature programs (temperature difference; $\Delta T=60$ and 40°C in programming step), and the results were compared to each other. The relatively high R_f and R_r values were obtained for the samples programmed at high temperature difference. R_f increased with decreasing HSC, and R_r tended to decrease with increasing SSL. After evaluating experimental data with a non-linear equation, HSC was found more effective parameter on shape memory property than SSL for the polyurethanes prepared. Also, it is experienced that for the same sample, shape memory properties decreased only 2% even 6 repeats done without interruption.

Both chemical and physical crosslinks are very important factors on some properties of polyurethanes including shape memory property. Generally, two methods are used for determination of crosslink density; namely the equilibrium swelling and the rubber elasticity methods. The data obtained by the equilibrium swelling method according to Flory- Rehner equation are evaluated for an explanation of the effect of the chemical crosslinks. On the other hand, the effect of both physical and chemical crosslinks can be determined by the rubber elasticity method using DMA data. For the polyurethane films prepared in this study, crosslink density (ν_c) and average molecular weight between two crosslinks (M_c) were determined by two methods. As expected, the crosslink density determined by the equilibrium swelling method decreased with increasing both the amount and the molecular weight of PEG in polyurethane structure. In other words, the crosslink density decreased with decreasing HSC, and with increasing SSL for the polymers prepared. The average molecular weight between two crosslinks is inversely proportional to crosslink density. Since both chemical and physical crosslinks can be determined by the rubber elasticity method, the crosslink density calculated from DMA curves should be higher than those obtained by the equilibrium swelling method. Additionally, it is expected that increasing castor oil content in polymer structure (increasing CO/PEG ratio) should also increase crosslink density. The unexpected results were obtained for the polymers prepared in this study. This may be due to the existence of the dangling chains origin from castor oil. The dangling chains may act as plasticizer, thus lowering the value which was used for calculation of M_c and ν_c . From these results it is assumed that the rubber elasticity method is not suitable for determination of M_c and ν_c of the polymers prepared in this study.

The crystallinity of the PUs prepared has important role for the shape memory effect. In order to determine crystallinity, X-ray diffraction (XRD) has been used. According to XRD patterns, crystallinity of polymer increased with increasing of SSL and decreasing of HSC.

In order to determine viscoelastic properties of PUs, dynamic mechanical analysis (DMA) studies have been done. T_g of polyurethanes shifted to higher temperature with increasing the molecular weight of PEG. T_g highly depended on SSL. Polyurethane prepared with higher molecular weight of PEG had higher T_g . On the other hand, CO/PEG ratio did not affect the T_g of polyurethanes. The glass transition temperatures (T_g) of all polyurethanes obtained from DMA measurements are below room temperature, consequently they are rubbery at human body temperature.

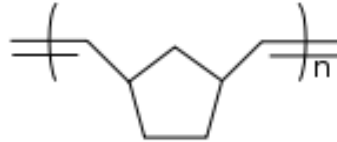
The glass transition temperatures of all polyurethanes found under room temperature. Gel content of the polymers was shown to be dependent on the SSL and HSC. The swelling ratio increased with increasing SSL. For the samples prepared the swelling ratio increased with decreasing HSC. The water contact angle decreased with increasing SSL or decreasing HSC.

According to the obtained results, it is concluded that PU-3000-50 coded polyurethane can be used as a material for in vitro applications due to its good shape memory properties.

1. GİRİŞ

Şekil hafızalı polimerlerin geçmişi çok eskiye dayanmasa da gelişme süreci hızlıdır. Herhangi bir polimerin, bünyesinde şekil hafıza özelliği barındırması sonucu o polimere, şekil hafızalı polimer denmektedir. Şekil hafıza özelliği, özgün bir özellik değildir, yani bir dış etken olmadığı sürece kendi kendine olmaz. Dışarıdan bir etkiye maruz kaldığında ise şekil değiştirme özelliği gösterip, uygun koşullar sağlandığında tekrar kalıcı şekline geri dönme özelliği şeklinde tanımlanabilir. Dışarıdan etkenlere örnek olarak sıcaklık, ışık, manyetik alan, iyon sertliği, pH değişimi ve lazer aktivasyonu verilebilir. Günümüzde en çok tercih edilen yöntem, hem kolay uygulanabilir hem de ekonomik bir yöntem olmasından dolayı sıcaklık değişimi ile aktive etme yoludur [1].

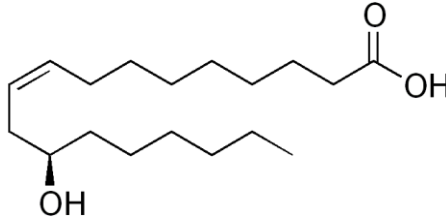
İlk şekil hafızalı polimer olan poli(norbornen) (Şekil 1.1), 1984 yılında Cd-F Chimie Company şirketi tarafından rapor edilmiş ve aynı sene bir Japon firması olan Nippon Zeon Company tarafından Norsorex ticari ismiyle satılmaya başlanmıştır [2]. Daha sonra yapılan çalışmalarda, poli(izopren-bütadien-stiren), poliüretan ve polistirenin de şekil hafıza özelliği gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 1.1 : Poli(norbornen).

Şekil hafızalı poliüretanlar (SMPUlar) ilk olarak 1988 yılında Mitsubishi Chemical tarafından sentezlenmiş ve yüksek şekil hafıza özelliği gösterebilen geniş sıcaklık aralığı (-30 ile +70°C), kolay işleme koşulları, yüksek mekanik özellikleri ve biyouyumlu olma özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir [3, 4]. Bu özellikleri sayesinde, poliüretanların birçok kullanım alanı mevcuttur. Bunlara medikal alanlarda stentler, damar protezi, kan filtreleri, sonda, kalp kapakçıkları, kalp destek cihazları, yapay kalp odaları, yara örtü malzemeleri örnek olarak verilebilir [5]. Bu alanlar dışında poliüretanlar, yapı ve inşaat, nakliye, mobilya, ambalaj vb. birçok sektörde de kullanılmaktadır.

Poliüretan sentezinde, petrol kaynaklarının kısıtlılığı, ekonomik sebepler ve çevresel etkilerden dolayı yeni hammadde kaynaklarının arayışına başlamış ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliüretanlar ön plana çıkmıştır. Yenilenebilir kaynak olarak bitkisel yağların kullanımı her geçen gün hızla artmaktadır. Bitkisel yağlar arasında hint yağı (HY), düşük maliyeti, düşük toksisitesi, tarımsal kaynak olarak elde edilebilirliği nedenleriyle poliüretan sentezinde kullanılmaya çok elverişlidir [6, 7]. HY, ana komponentinin bir hidroksiasit olmasından dolayı diğer bitkisel yağlardan farklıdır. Esas olarak risinoleik asit (cis-12-hidroksi-9-oktadesenoik asit) (Şekil 1.2) ester olan HY, diğer doğal bitkilerde rastlanmayan yüksek viskoziteye, alkollerde çözünebilirliğe ve optikçe aktifliğe sahiptir ve yapısındaki hidroksil grupları nedeniyle poliüretan sentezinde herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duyulmadan direkt hammadde olarak kullanılabilir [7, 8].



Şekil 1.2 : Risinoleik asit.

Bu çalışmada, polietilen glikol (PEG), hint yağı (HY), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve 1,4-bütandiol (BDO) kullanılarak katalizör ve çözücü kullanılmadan üç farklı molekül ağırlığında PEG (PEG 1500, 3000 ve 8000) kullanılarak ve farklı HY/PEG oranlarında (50/50, 60/40 ve 70/30) poliüretan filmler hazırlanmıştır. Polimer sentezleri tek adımlı kütle polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen filmlerin yapısal karakterizasyonu için Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, ısı karakterizasyonu için, ısı gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve viskoelastik özelliklerin belirlenmesinde dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılmıştır. Sentezlenen PU filmlerin kristalografik yapısı X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir. Şekil hafıza özelliklerini belirlemek amacıyla bükülme testi uygulanmıştır. Polimerlerin yüzey hidrofil / hidrofob özellikleri temas açısı ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Polimerlerin, iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) Flory-Rehner ve kauçuk elastikiyeti metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca şişme değerleri, yoğunlukları ve jel içerikleri belirlenmiştir.

2. TEORİ

2.1 Şekil Hafıza Özelliği

Çevreden gelen etkiye dinamik olarak cevap veren malzemelere akıllı malzemeler adı verilmektedir [9]. Eğer malzeme, dışarıdan etkiye dinamik olarak cevap veriyorsa ve aynı zamanda bu cevabı tekrarlayabiliyorsa, çok akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Şekil hafıza özelliği, orijinal şeklini hatırlama yeteneği olan çok akıllı malzemeler sınıfına girmektedir. Bu malzemeler, deforme olup geçici şekil aldıktan sonra ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, iyon sertliği, pH değişimi veya lazer aktivasyon gibi bir dış uyaranla tekrar kalıcı şekline geri dönebilmektedir [1].

Şekil hafıza özelliğinden ilk olarak, 1941 yılında L.B. Vernon bahsetmiş ancak isim vermemiş sadece polimerinin ısıtılınca göstermiş olduğu özellikten bahsetmiştir [10]. Vernon'un yayımladığı bu makale, daha sonrasında ilk şekil hafızalı alaşım yapılmasına sebep olmuş ve tek yönlü şekil hafıza özelliği gösteren, Au-Cd alaşımı 1951 yılında Chang ve Read tarafından geliştirildiği yayınlanan araştırma makalelerinde bahsedilmiştir [11]. Çift yönlü şekil hafıza özelliğinin bulunması 1963 yılında Buehler vça tarafından yapılan Ni-Ti alaşımında görülmüş ve ticari olarak Nitinol ismini almıştır [2]. Şekil hafızalı alaşımların çok sert olması, geçiş sıcaklığının esnek olmaması ve işleme koşullarında zorluk çıkarması gibi sınırlamalar, şekil hafızalı polimerlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [10]. Şekil hafızalı alaşımlara göre en önemli avantajı, şekil hafıza etkisinin çok daha kısa bir sürede gerçekleşmesi ve alaşımlara göre daha çok deformasyona yani geçici şekle izin vermesidir [1]. Şekil hafızalı polimerlerin, şekil hafızalı alaşımlara kıyasla diğer avantajları; düşük yoğunluklu olmaları, biyouyumlu ve biyobozunur olma potansiyelinin olması ve düşük maliyetli olmalarıdır [12]. Şekil hafızalı polimer ve alaşımların bazı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [1]. Şekil hafızalı polimerlere örnek olarak polieterler, poliakrilatlar, poliamitler, poliüretanlar, polisiloksanlar verilebilir. 1997 yılında, Liang vça tarafından şekil hafızalı polimerleri daha dayanaklı hale getirmek amacıyla şekil hafızalı kompozit yapımı önerilmiştir. Bunun

ardından poliüretan ile çok ince kıyılmış cam parçaları, Kevlar ve dokunmuş cam elyafı kullanılarak ilk tek yönlü şekil hafızalı kompozit yapılmıştır [2].

Çizelge 2.1 : Şekil hafızalı polimer ve şekil hafızalı alaşımların kıyaslanması [1].

Özellikler	Şekil Hafızalı Polimerler	Şekil Hafızalı Alaşımlar
Yoğunluk (g/cm ³)	0,9 - 1,1	6 - 8
Deformasyon derecesi	%800'e kadar	< %8
Deformasyon için gerekli basınç (MPa)	1 - 3	50 - 200
Geri dönüşüm esnasında kazanılan basınç (MPa)	1 - 3	150 - 300
Kritik sıcaklık (°C)	-10 ile +100	-10 ile +100
Geri dönüş hızı	< 1saniye - birkaç dakika	< 1saniye
Isıl iletkenlik (W/mK)	0,15 - 0,30	18 (NiTi)
Biyoyumluluk	Olabilir	Değil
Biyobozunur	Olabilir	Olabilir
Proses şartları	< 200°C, düşük basınç	< 1000°C, yüksek basınç
Korozyon performansı	Çok iyi	Çok iyi
Fiyat	<10\$/lb	~250\$/lb

Şekil hafıza özelliği, genel olarak, programlama ve geri dönüşüm adı verilen iki esas adımda ilerlemektedir. Bu aşamalar, en basit haliyle Lendlein tarafından Şekil 2.1'deki gibi şematize edilmiştir. Malzeme, ilk olarak kalıcı şeklinde bulunmaktadır. Malzeme geçiş sıcaklığının ($T_{geçiş}$) yaklaşık 15-25°C üzerine ısıtılıp, deformasyon yoluyla geçici şekline sabitlenir. Bu işleme programlama denir. Şekil hafızalı polimerlerde, $T_{geçiş}$ genelde camsı geçiş sıcaklığı (T_g ; genelde amorf yapılarda) ya da erime sıcaklığı (T_m ; genelde kristal yapılarda) olmaktadır [10,13]. Genellikle T_m daha kolay belirlenip ulaşılır olmasından dolayı $T_{geçiş}$ olarak tercih edilmektedir [14]. Bu sıcaklıkta malzemeye istenilen geçici şekil deformasyonla verilir ve bu şekli sabitlemek için $T_{geçiş}$ 'in 15-25°C altına soğutulur. Malzeme dışarıdan bakıldığında, geçici şeklindedir ancak, kalıcı şeklini hafızasına kaydetmiştir. Geçici şekil almış malzemenin sıcaklığı, geçiş sıcaklığının üzerine çıkarıldığında malzemenin tekrar kalıcı şeklini hatırlaması; o malzemede şekil hafıza özelliğinin olduğunun göstergesidir. Deformasyon yapıldıktan sonra, geçici şeklini hatırlama yüzdesine şekil kararlılığı, geçici şekilden ısıtma sonucu kalıcı şekline geri dönmesinin

Diagram illustrating the transformation process:

- kalıcı şekil** (permanent shape) -> **geçici şekil** (temporary shape) -> **kalıcı şekil** (permanent shape)
- The process is labeled **programlama** (programming) and **geri dönüşüm** (transformation).

deformasyon

geçici şekil

kalıcı şekil

T_g altında

ısıtma

T_g üstünde

soğutma

T_g altında

ısıtma

T_g üstünde

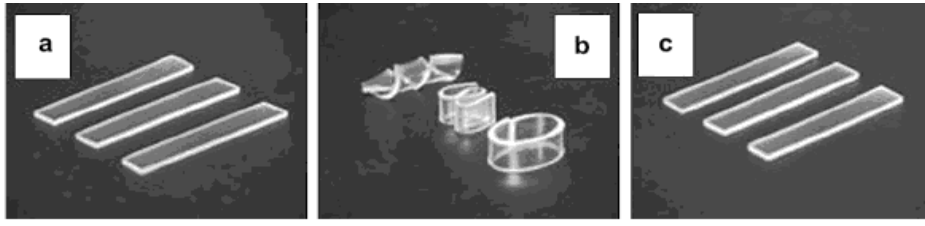
soğutma

Şekil Kararlılığı

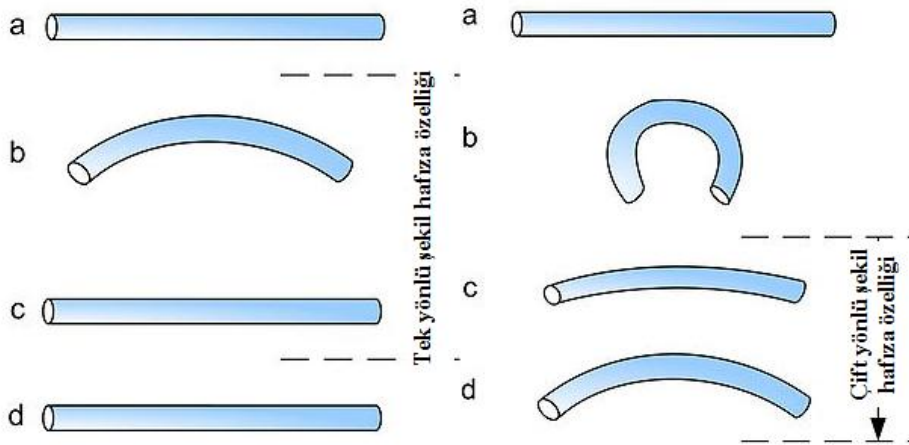
Şekil Hatırlaması

Şekil hafıza özelliği tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tek yönlü şekil hafıza özelliğinde, malzeme ilk olarak kalıcı şeklinden deformasyonla geçici şekline getirilir ve o şekilde sabitlenir. Geçiş sıcaklığının üzerine tekrar ısıtıldığında kalıcı şeklini hatırlar, ancak tekrar soğutulduğunda kalıcı şeklini hatırlayamaz. Eğer tekrar soğutulduğunda kalıcı şeklini hatırlıyorsa, çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahiptir. Tek ve çift yönlü şekil hafıza özelliği Şekil 2.4'te gösterilmiştir [16].

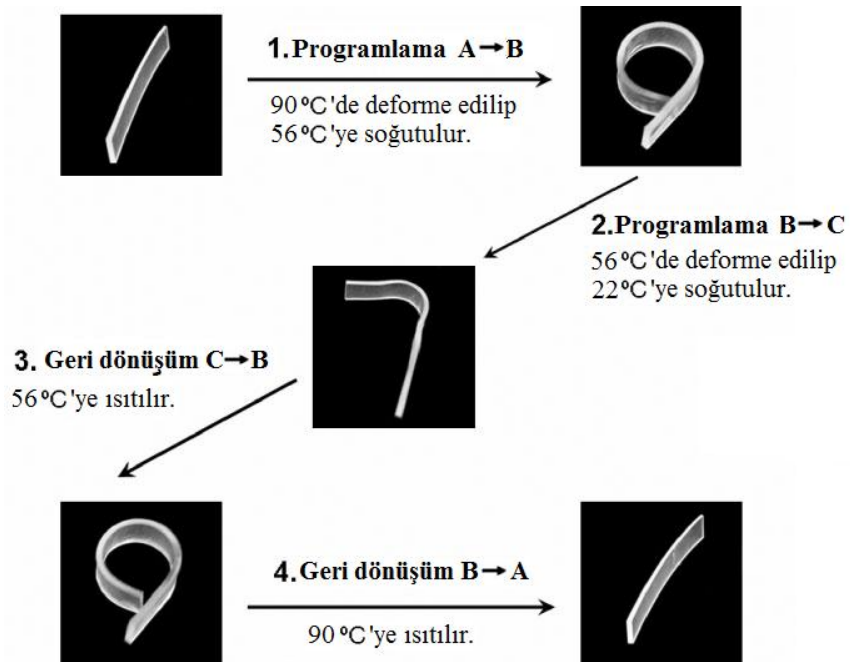
5



Şekil 2.3 : Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal şekil (b) geçici şekil (c) geri dönen şekil.



Şekil 2.4 : Tek - çift yönlü şekil hafıza özelliği (a) kalıcı şekil (b) geçici şekil (c) tekrar ısıtma sonrası alınan şekil (d) tekrar soğutma sonrası alınan şekil [16].

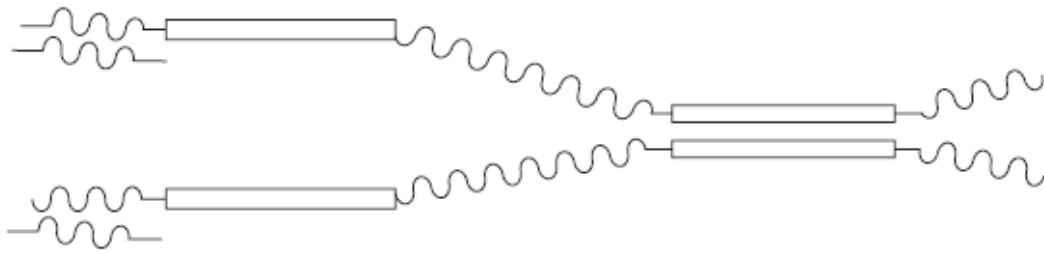


Şekil 2.5 : Üçlü şekil hafıza gösteren polimerin aşamaları [19].

2.1.1 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin yapısal özellikleri

Genel olarak sıcaklıkla uyarılmış şekil hafızalı polimerler, kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Fiziksel çapraz bağlı polimerler de lineer ve dallanmış olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Bu alt sınıfların içerisinde en sık şekil hafıza özelliğine rastlanan polimer türleri blok kopolimerlerdir. Diğer sınıflandırmalar ise yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve graft kopolimerlerdir. Şekil hafızalı polimerlerin kimyasal yapısı, esnek olan yumuşak ve katı olan sert bölgeye sahip, iki fazlı lineer blok kopolimerler olarak düşünülebilir (Şekil 2.6). Sert bölge sabit faz olarak davranırken, yumuşak bölge bozulabilir faz olarak davranmaktadır. Bozulabilir fazın değişimi sayesinde şekil hafıza özelliği görülmektedir. Blok kopolimerlerin iki ayrı faz oluşturmadaki sebep, farklı bölgelerin termodinamik olarak uyumsuzluğu sonucu birbirinden ayrılmasıdır [20]. En yüksek ısı geçiş sıcaklığını gösteren faz, sabit faz olarak davranır ve aynı zamanda kalıcı şeklin hatırlanmasından sorumludur. Düşük geçiş sıcaklığı gösteren diğer faz ise, moleküler değişimde görev almakta ve geçici şekli sabitlemeyi sağlamaktadır.

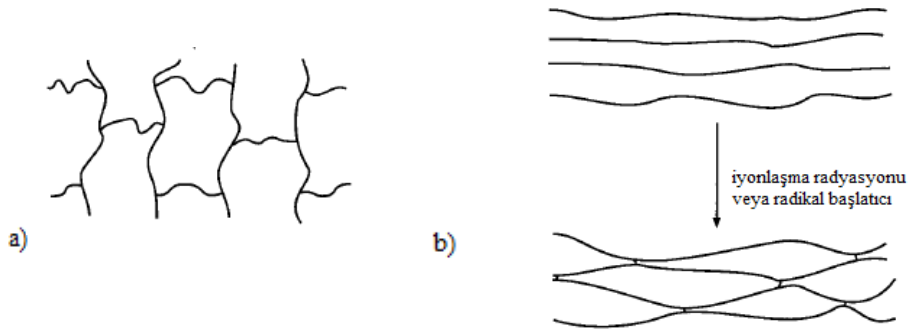
Blok kopolimerlerin en büyük avantajı rahat işlenebilirliğidir. Şekil hafızalı blok kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan bölgelerin özelliklerine bağlıdır. Bölgelerdeki uzunluk, içerik ya da polimer zincirinde merlerin dizilişinin değişmesi maddenin özelliklerinin çeşitlenmesine yol açmaktadır. T_m altında polimer erimekte ve bir şekle sokulup deforme edilme gibi bazı teknik prosesler çok rahat uygulanabilmektedir [10, 14, 20].



Şekil 2.6 : Blok kopolimerlerin şematik gösterimi (sert ve yumuşak bölge) [14].

Kimyasal çapraz bağlı şekil hafızalı polimerlerde, sabit bölgeler lineer yapıdaki uzun molekül zincirlerinin bir araya gelerek kimyasal çapraz bağ yapması sonucu oluşur. Polimer ağlarının sentezlenmesinde iki yöntem vardır. Birincisi, polimer zincirlerinin polimerizasyon, polikondenzasyon veya üç ya da daha fazla fonksiyonel gruba sahip

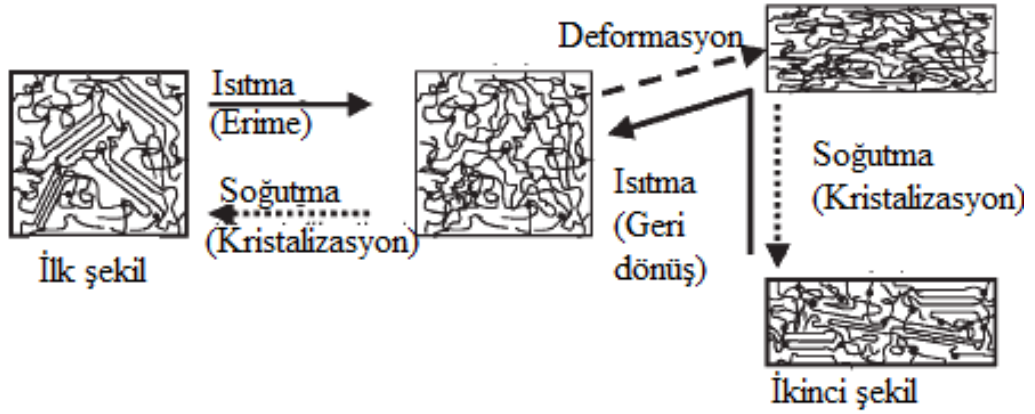
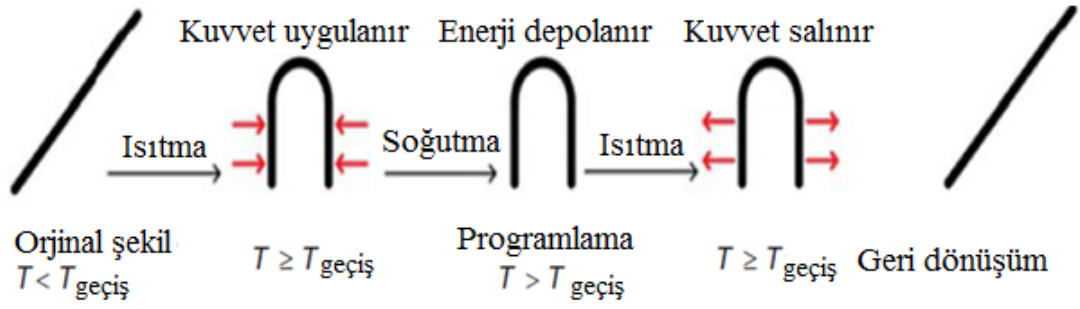
çapraz bağlayıcıların difonksiyonel monomer ve makromonomerlere katılması sonucu oluşmasıdır (Şekil 2.7-a). Polimer ağlarının kimyasal, ısı ve mekanik özellikleri monomer seçimi, monomerin fonksiyonallitesi ve çapraz bağlama içeriği ile değişebilmektedir. Polimer ağlarının sentezlenmesinde ikinci yöntem, lineer veya dallanmış polimerlerin, bir başka zincir ile çapraz bağ yapmasıdır (Şekil 2.7-b). İki yöntemde de, amaçlanan polimer yapısını etkileyen faktörler, başta çapraz bağ yoğunluğu olmak üzere reaksiyon şartları ve süresidir [20].



Şekil 2.7 : Polimer ağlarının sentezlenmesi a- polimerizasyon b- lineer polimerlerin çapraz bağlanması [14].

2.1.2 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin termodinamik ve termomekanik özellikleri

Şekil hafıza özelliğinin sıcaklık ile aktive olması için $T_{geçiş}$ genellikle erime sıcaklığı seçilir. İki ayrı faz içeren blok kopolimerin, yumuşak kısmına ait kristaller, sıcaklığın T_m üzerine çıkması sonucu erir ve dışarıdan uygulanan bir kuvvet sonucu deformasyona uğrarlar. Bu sıcaklıkta sert bölgenin çok az esneme payı olur, erimez. Polimer bu sırada, dışarıdan uygulanan kuvveti, enerji olarak absorbe eder. T_m 'in altındaki bir sıcaklığa inildiğinde, kristaller tekrar oluşarak geçici şekil sabitlenir ve orijinal şekil hafızaya kaydedilir. Genellikle kristalizasyon işlemi tam olarak gerçekleşmez; bir kısım zincir amorf şekilde kalır. Zincirin içerisinde amorf yapı kalsa dahi, içeride bulunan kristal yapı, polimerin orijinal şekline geri dönmesini engellemeye yetecek güçtedir. Polimere geçici şekil verilmesi için uygulanan kuvvetin kaldırılmasından sonra, zincir içerisinde kalan amorf yapılar, polimer orijinal şekline dönecekmiş gibi davranmasına sebep olmaktadır. Bu amorf yapıların sebep olduğu etkiyi ölçmek için polimerin şekil kararlılığı oranı ölçülmektedir. Polimer tekrar T_m üzerine ısıtıldığında absorbe edilmiş olan enerji açığa çıkar ve polimer orijinal şekline geri döner. Bu sistematik Şekil 2.8'te gösterilmiştir [20].



Şekil 2.8 : Termomekanik döngü şematik gösterimler [1].

Lendlein ve Kelch polimerlerdeki şekil hafıza özelliğinin termomekanikal döngü sayesinde kontrol edilebildiğini bulmuştur [14]. Şekil 2.9’da gösterilen prosesler aşağıda açıklanmıştır.

Proses 1: Oluşan polimer peletleri, sert bölgenin erime sıcaklığı üzerine çıkartılarak orijinal şekline getirilmeye hazırlanır. Bu duruma ilk sentetik form denir.

Proses 2: Polimer soğutulur ve kristalizasyon meydana gelir. Polimer önceden belirlenmiş yani orijinal şeklindedir ve buna ilk şekil ismi verilmektedir.

Proses 3: Polimer geçiş sıcaklığına kadar ısıtılır. Sıcak iken, dışarıdan bir kuvvet uygulanarak ikinci şeklini alması sağlanır.

Proses 4: Proses 3’te dış kuvvet uygulanırken aynı zamanda polimer soğutulur. Böylece geçici şekli verilmiş olur.

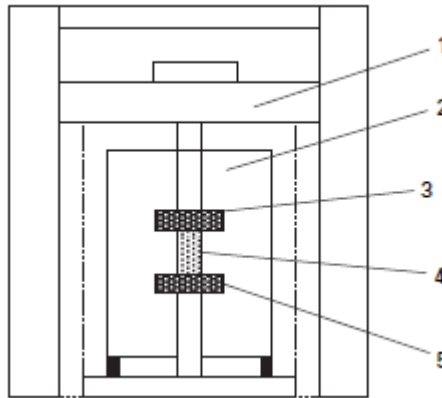
Proses 5: Polimere uygulanan kuvvet kaldırılarak, $T_{geciş}$ ’in üzerine ısıtılır; böylece ilk şekline döner. Daha sonra $T_{geciş}$ ’in altına soğutulur bu şeklin sabitlenmesi sağlanır. Bu adım şekil hafıza özelliğinin termomekanik döngüsünün son adımıdır [14].

uygulandığında farklı şekillere çok kolay şekilde deforme olabilir (1.adım). Deforme şeklini $T_{geçiş}$ değerinin altına soğutulduğunda almaktadır (2.adım). Tamamen soğuduktan ve geçici şeklini aldıktan sonra kuvvet uygulamaya gerek kalmaz (3.adım). Bu adımda polimer çok sert ve esnemeyen yapıdadır. Geçici şeklindeki malzeme, tekrar ısıtarak kalıcı şekline geri döndürülür (4.adım). Bu adımdan sonra polimer tekrar elastik ve esnek yapısına geri döner. Bu döngü polimerin yapısında bir değişiklik olmaksızın sonsuza kadar sürebilir [20].

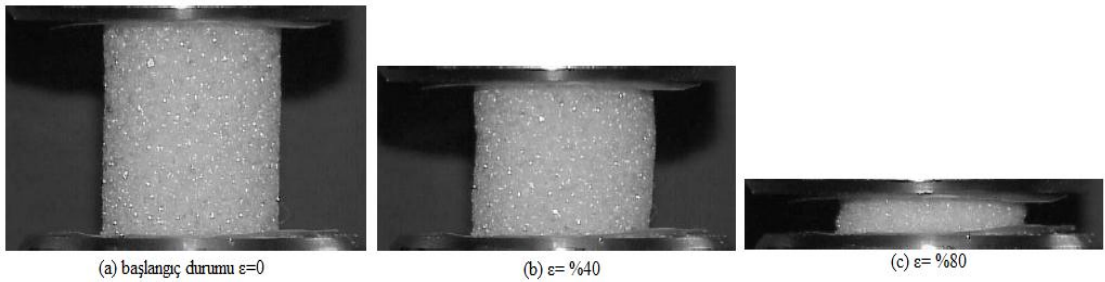
2.1.3 Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerin karakterizasyon test yöntemleri

2.1.3.1 Termomekanik testler

Termomekanik döngü testlerin yapılması için, ilk olarak Tobushi vça, ardından Takahashi vça ile Kim vça çalışmaları sonucu yapılan cihaz Şekil 2.11'de gösterilmiştir [21-24]. Bu cihaz sabit sıcaklığı olan bir oda ve numunenin gerilme testini seri biçimde yapacak kısımdan oluşmaktadır Test süreci Şekil 2.12'te gösterilmiştir.

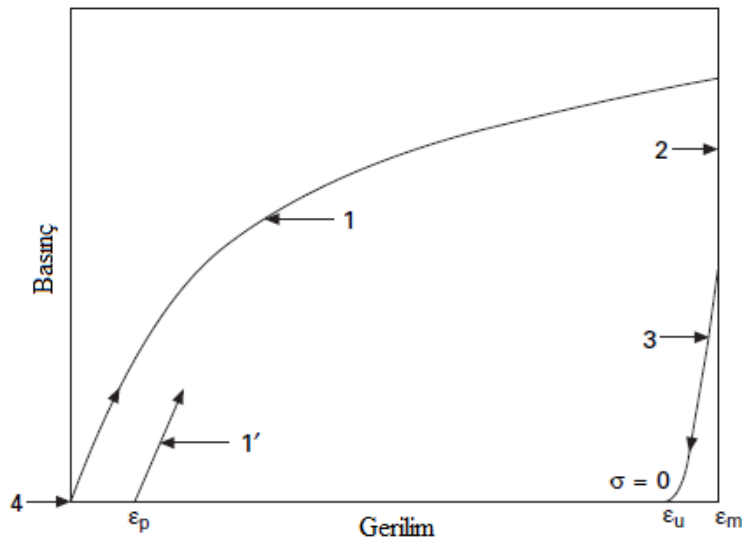


Şekil 2.11 : Termomekanik döngü test cihazı: 1- numunenin gerilme test cihazı, 2- sabit sıcaklık odası, 3- üst kıskaç, 4- şekil hafızalı polimer, 5- alt kıskaç [14].



Şekil 2.12 : Üzerine kuvvet uygulanan şekil hafızalı polimer köpüğü [22].

Şekil hafıza özelliğinin test aşamalarındaki basınç-gerilim grafiği Şekil 2.13'de verilmiştir. İlk aşamada, şekil hafızalı polimer filmi geçiş sıcaklığının yaklaşık 15-25°C üzerine ısıtılır ve belirlenmiş olan germe (ϵ_m) uygulanarak uzatılır. İkinci aşamada, numune sabit ϵ_m değerinde tutulur ve geçici şeklinde sabitlenmesi için geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa (genellikle oda sıcaklığı) soğutulur. Üçüncü aşamada ise, numunenin üzerinden kuvvet kaldırılıp; cihazın kısıkaçları açılır. Rahat bırakma prosesinin başlangıcında, numunenin elastik geri dönüşüm baskısı azalır ve sıfıra dönme eğilimindedir (ϵ_u). Rahat bırakma prosesi ilerledikçe, numune bükülme haline dönecektir. Son aşamada ise, numune tekrar $T_{geçiş}$ 'in üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır ve tekrar orijinal halini alır. Orijinal haline geri döndüğünde ise Şekil 2.14'de 1' olarak gösterilen bir sonraki döngünün ilk basamağını oluşturacak adımın gerilimini taşımaktadır (ϵ_p) [14].



Şekil 2.13 : Basınç - gerilim grafiği [14].

Termomekanik döngü testleri yaparken bu cihazın yanı sıra analitik olarak hesaplanabilen ifadeler de başvurulmaktadır. Bunun için, şekil kararlılığı (R_f) Eşitlik 2.1 ile hesaplanabilir.

Şekil hatırlama (R_r) özelliği için, analitik ölçüm yöntemlerinin de bir çok ifadesi vardır. Tobushi vça'nın önermesi Eşitlik 2.2'de verilmiştir [22].

Eşitlik 2.2'de $R_r(N)$ ve $\varepsilon_p(N)$ sırasıyla N. döngüde var olan şekil hatırlama ve kalan gerilimi göstermektedir. Bu formülasyon ile deneysel veriler kıyaslandığında, N sayısının artması yani döngü sayısının artmasının R_r değerini %100 yapmaya yönelik

olduğunu göstermiştir [22]. Kim ve Lee tarafından geliştirilen ifade Eşitlik 2.3’de verilmiştir.

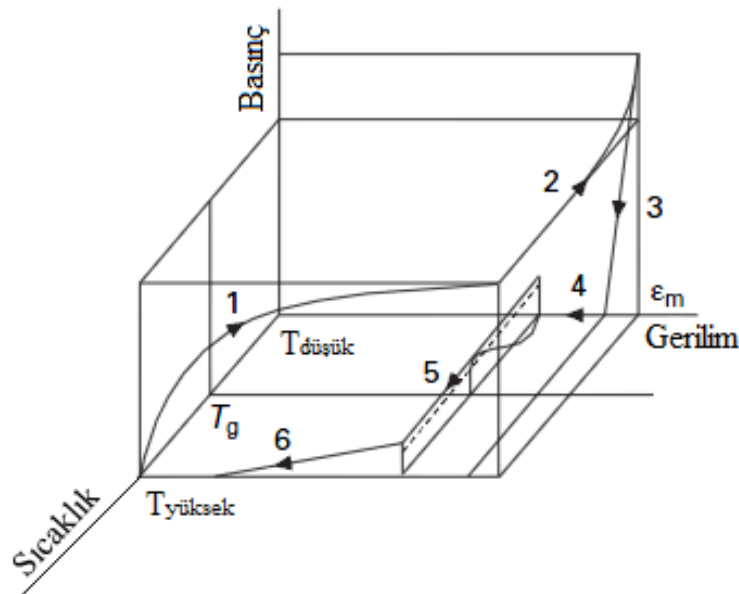
$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (2.1)$$

$$R_r(N) = \left[\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

$$R_r(N) = \left[\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3 ile hesaplama yapıldığında, şekil hatırlamanın döngü sayısının artmasıyla azaldığı görülmektedir ve bir değerde sabitleme eğilimi olacaktır [25]. Eşitlik 2.2 ve 2.3’ün kullanılmasıyla aynı test için farklı sonuçlar elde edilecektir.

Tobushi vça tarafından, özel olarak tasarlanmış termomekanik döngü testleri, şekil hafıza özelliği gösteren poliüretana uygulanmış ve gerginliğin geri kazanımı parametresi şematize edilmiştir (Şekil 2.14). Bu döngüde, 1 ve 2. adımlar birbirine benzerlik göstermektedir. 3. adımda, numune gerilimi sıfır oluncaya kadar beklenir. 4. adımda ise, gerilim sıfır iken, en az 10 dakika boyunca $T_{geçiş}$ ’in altındaki bir sıcaklıkta soğutulur. 5. adımda, örnek sabit bir gerilimde, $T_{geçiş}$ ’in üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır. Bu adımda, depolanmış olan gerilim tekrar salınır. Son adımda örnek, tekrar gerilimi sıfır oluncaya kadar tepki vermektedir [26].



Şekil 2.14 : Gerginliğin geri kazanımının şematik görünümü [26].

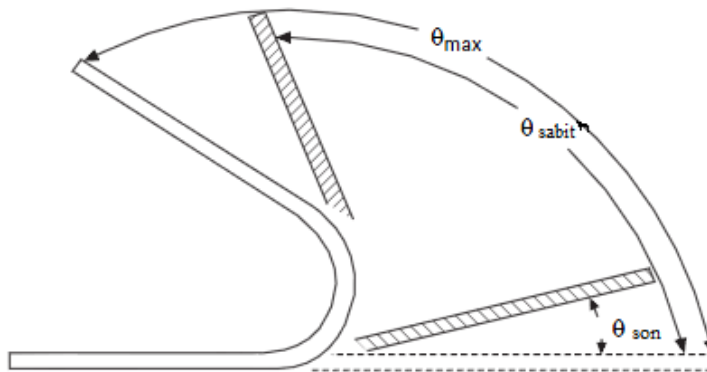
2.1.3.2 Bükülme testi

Termomekanik döngü testini uygulamak için bir cihaza gerek duyulurken, bükülme testi için bir cihaza gerek yoktur. Termomekanik teste göre, bükülme testleri çok daha kolaydır ve araştırmacılar kolaylıkla uygulayabilir. Liu vça, Lin ve Chan ve Li ve Larock, şekil hafızalı polimerlerini test ederken bu yöntemi kullanmışlardır [26-28]. Test şematik olarak Şekil 2.15'de gösterilmiştir. Örnek, kalınlığı 1 mm'yi geçmeyecek ve minimum 5 cm uzunluğa sahip olacak şekilde kesilir. Ardından bükülme testine başlanır. Bükülme testinde ilk olarak, numune orijinal şeklindeki ısıtılır. Ardından, tam ortasından katlanır. Şekil hafızalı polimerlerin maksimum açısı $\theta_{\max}$ ancak $T_{\text{geçiş}}$ 'in üzerinde bir sıcaklıkta mevcut olabilir. Şekil hafızalı polimer soğutulduğunda dış kuvvet azalır ve açı biraz küçülerek θ_{sabit} şekline döner. Numune, orijinal şeklini alması için tekrar ısıtıldığında, $\theta_i(T)$ şeklinde başka bir açığa sabitlenmektedir. En son geri dönüşüm bittiğinde, numune θ_{son} adı verilen son açısına sahip olur. Elde edilen bu değerlerden şekil kararlılığı ve şekil hatırlama parametreleri Eşitlik 2.4, 2.5 ve 2.6 ile hesaplanabilir.

$$R_f = \frac{\theta_{\text{sabit}}}{\theta_{\max}} \times 100 \quad (2.4)$$

$$R_r = \left(\frac{\theta_{\text{sabit}} - \theta_{\text{son}}}{\theta_{\text{sabit}}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

$$R_r(T) = \left(\frac{\theta_{\max} - \theta_i(T)}{\theta_{\max}} \right) \times 100 \quad (2.6)$$



Şekil 2.15 : Bükülme testi [14].

2.1.3.3 Sıcaklık - mikroskop testi

Li vça ve Ma vça, şekil hafızalı polimerleri test edebilmek için sıcaklık-mikroskop testini geliştirmişlerdir [14]. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, numune öncelikle oda sıcaklığından (A noktası), $T_{yüksek}$ oluncaya kadar (B noktası) ısıtılır. Isıtılan numune, ϵ_1 gerilimine kadar (C noktası) uzatılır. Numune, $T_{düşük}$ oluncaya kadar (D noktası) soğutulur ve geçici şekline sabitlenir. Dış kuvvetler kaldırılınca, numunenin yeni gerilimi ϵ_2 (E noktası) elde edilir. Daha sonra, numune sabit bir ısıtma hızı ile $T_{yüksek}$ oluncaya kadar ısıtılır ve sıcaklığa göre yeni bir $\epsilon(T)$ değeri üzerinden aynı işlemler tekrarlanır. Şekil kararlılığı oranı Eşitlik 2.7 ve şekil hatırlama oranı Eşitlik 2.8 yardımıyla analitik olarak hesaplanabilir.

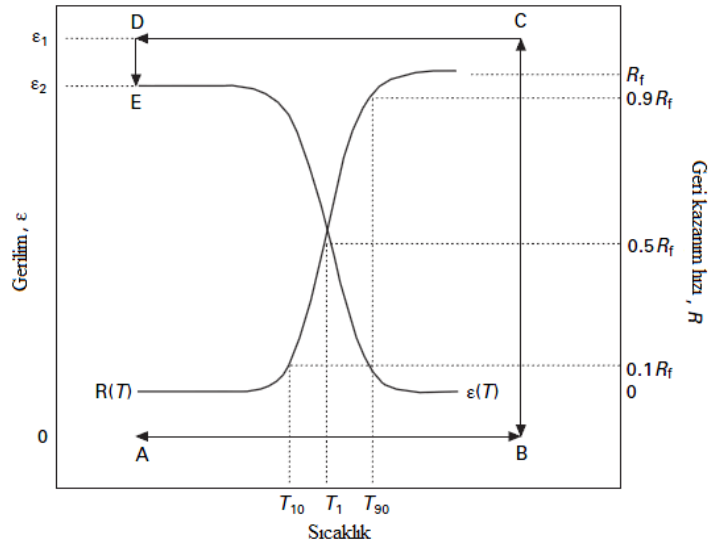
$$R_f = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \times 100 \quad (2.7)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_2 - \epsilon(T)}{\epsilon_2} \times 100 \quad (2.8)$$

Şekil hatırlama özelliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişmesi, bazı yeni parametrelerin de ortaya çıkmasına sebep olmuştur. R_f değerinin %50 olduğu andaki sıcaklığa T_f yani cevap sıcaklığı adı verilmektedir. Geri dönüş hızının bulunması için Eşitlik 2.9 kullanılmaktadır.

$$V_r = \frac{0.8 R_f \epsilon_2 \left(\frac{dT}{dt} \right)}{T_{90} - T_{10}} \quad (2.9)$$

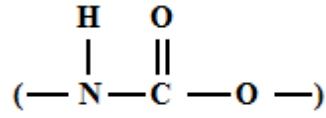
Eşitlik 2.9'da, T_{90} ve T_{10} sırasıyla %90 ve %10 R_f değerine karşılık gelen sıcaklıkları göstermektedir. Ayrıca, maksimum geri dönüş hızı, şekil hatırlama eğrisinin diferansiyeli kullanılarak elde edilebilir [29].



Şekil 2.16 : Sıcaklık - mikroskop testi eğrisi [14].

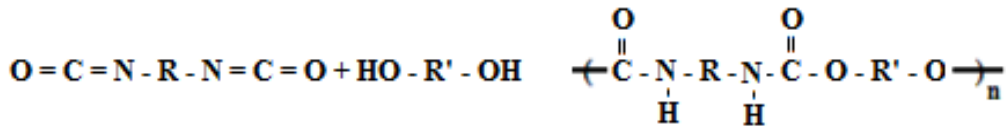
2.2 Şekil Hafızalı Poliüretanlar

Kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan ünlü Alman bilim adamı Prof. Otto Bayer tarafından 1937 yılında sentezlenen poliüretan art arda dizilmiş üretan (Şekil 2.17) gruplarının birleşmesi sonucu elde edilir.



Şekil 2.17 : Üretan yapısı.

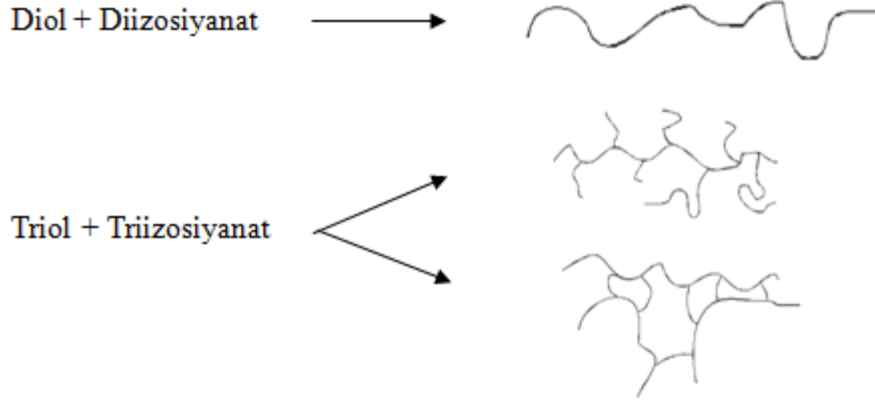
Poliüretanlar genel olarak bir diol ile bir diizosiyanatın katılma polimerizasyonu sonucu oluşur (Şekil 2.18). Aslında, poliüretanın sentez reaksiyonu hem katılma hem de kondenzasyon polimerizasyonu özelliklerini içermektedir. Polimerizasyon sırasında küçük bir molekül oluşmamasına rağmen, diol ve diizosiyanat arasındaki reaksiyon, kondenzasyon reaksiyonu olarak sınıflandırılır. Reaksiyon kinetikleri poliüretan polimerizasyonunun katılma polimerizasyonundan çok kondenzasyon polimerizasyonuna benzediğini göstermektedir [30]. Monomer olarak dioller ve diizosiyanatların kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürün lineer yapıdadır. Trioller ve/veya triizosiyanatların kullanımında ise dallanmış ve çapraz bağlı yapılar oluşmaktadır [31]. Bu yapılar Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



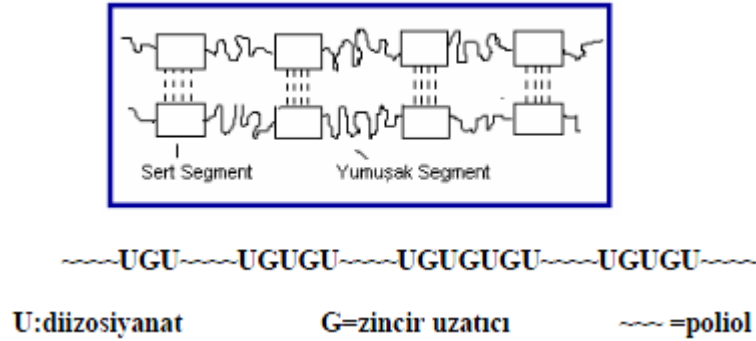
Şekil 2.18 : Poliüretan sentezi.

Sentezlerinde kullanılan bileşenlerin yapıları veya kullanılan zincir uzatıcıların zincir uzunluğuna bağlı olarak çok farklı özelliklerde hazırlanabilen poliüretanlar, yumuşak ve sert kısımlardan meydana gelen blok kopolimerler olarak düşünülebilir (Şekil 2.20). Poliollerden oluşan yumuşak kısımlar poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar, matriste meydana gelen C=O yapılarından dolayı çapraz bağlanma oluşumunda etkilidir. Sert üretan bölgesi ile yumuşak polioller bölgesi arasında faz ayrımı mevcuttur. Bu da yapıda sert bölgelerin alanlarının yumuşak bölge matrisi içinde dağılması sonucunda meydana gelir. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı düşüktür ve genellikle 400-5000

molekül ağırlığına sahip polieter veya poliester poliollerden meydana gelir. Sert kısım, düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcı ile yarı kristalin diizosiyanatın bağlanmasından dolayı yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri, büyük ölçüde yumuşak ve sert bölgelerin malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Yumuşak ve sert bölgeler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri ve biyouyumluluğu değiştirilebilir [30].



Şekil 2.19 : Hammaddelere göre üretan yapıları.



Şekil 2.20 : Poliüretan yapısındaki bölgeler.

Diğer şekil hafızalı polimerler gibi, poliüretanların da şekil hafıza özelliği göstermesindeki en önemli neden iki ayrı faza (yumuşak ve sert bölge) sahip olmasıdır. T_m 'in üzerine çıkıldığında, poliüretanların tekrar orijinal şeklini hatırlama özelliği, sert bölgenin dipol-dipol etkileşim ve hidrojen bağı yaparak veya kristalinitesi sonucu, sert bölgenin orijinal hale yakın kalmasını sağlamaktadır. Yumuşak bölge ise, dışarıdan gelen herhangi bir etkiyi ya da kuvveti absorbe ederek, düşük sıcaklıkta elastiklik sağlayarak polimerin geçici şekilde kalmasını sağlar. Yumuşak bölgenin bir diğer özelliği ise, geçiş sıcaklığını belirlemesidir. Özet olarak, polimerin şekil hafıza özelliğinden yumuşak bölge sorumludur [3].

Yapılan çalışmalara bakıldığında, lineer şekil hafızalı poliüretanlarda döngüsel bozulma ve şekil hafıza testlerinde beklenen verim alınmadığı için, araştırmacılar çapraz bağlı poliüretanlar üzerinde şekil hafıza özelliğini araştırmışlar ve lineer şekil hafızalı poliüretanlara kıyasla, daha yüksek mekanik dayanım ve şekil hafıza özelliği olduğunu bulmuşlardır. Döngüsel bozulma testlerinde, daha yüksek verim alındığı rapor edilmiştir [32-34]. 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 [35]. Bu sebeple, farklı zincir uzatıcıların, aynı polimer üzerindeki etkileri araştırılmaya başlanmıştır.

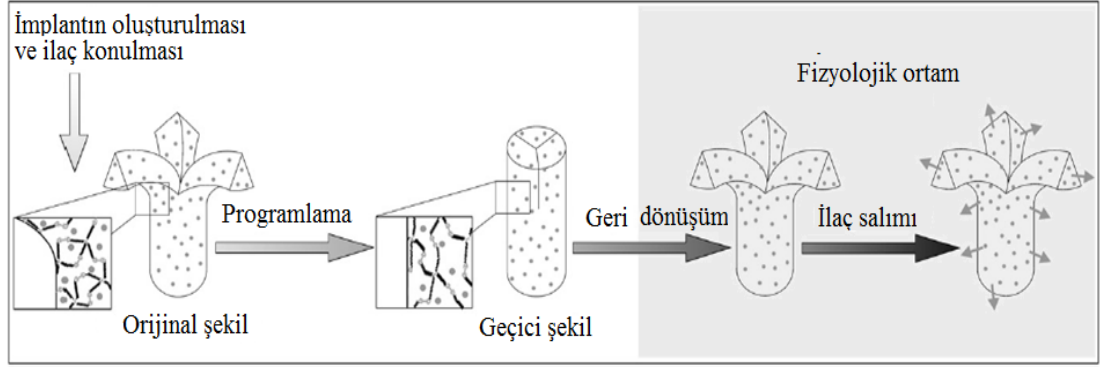
Sonuç olarak, şekil hafızalı poliüretanlarda, şekil hafıza özelliği, yumuşak bölgenin molekül ağırlığına, yumuşak ve sert bölge arasındaki orana, polimerizasyon yöntemine, geçiş sıcaklığında kullanılan sıcaklık aralığına ve zincir uzatıcı kullanılıp kullanılmamasına, eğer kullanıldı ise; hangi cins zincir uzatıcı olduğuna bağlı olmasına göre değişiklik gösterir [36, 37].

2.2.1 Şekil hafızalı poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar, farklı formlarda ve özelliklerde sentezlenebildiklerinden dolayı geniş bir uygulanma alanına sahiptirler [38]. Bu alanlara örnek olarak; yapışkanlar, kaplama malzemeleri, elastik ve sert köpükler, sertleştiriciler, elastomerler, fiberler, termoset reçineler, termoplastik kalıp bileşenleri vb. verilebilir.

Şekil hafızalı polimerlerin kullanım alanları çok geniştir. Biyomedikal alanlar bunlardan biridir. Bunun en önemli nedenleri şekil hafızalı polimerlerin, biyouyumluluk, biyobozunurluluk, biyofonksiyonel, biyodayanıklı olması gibi özelliklerinin iyi olması, yani insan vücudunda toksik etki yapma olasılığının düşük olmasıdır. Ayrıca, şekil hafızalı polimerlerin hafif, ucuz ve geri dönme oranının yüksek olması, biyomedikal alanda kullanımını kolaylaştırır. Biyomedikal olarak en çok kullanılan şekil hafızalı polimer, şekil hafıza özelliğini göstermek için gerekli olan $T_{geçiş}$ 'in insan vücuduna yakın olmasıyla bilinen poliüretanlardır. Poliüretanların avantajlarından biri de, doğalarında var olan kan uyumluluğudur [39]. Poliüretan malzemeler biyouyumlu ve kan pıhtısı oluşturmeyen yapısı sayesinde kateter, kontak lens, yapay damar ve yapay kas uygulamalarında kullanılmaktadır.

Vücutun istenilen bölgelerine doğrudan ilaç salımı yapmak için şekil hafızalı biyobozunur polimerler kullanılır. İlaç biyobozunur polimer malzeme içine hapsedilir, tedavi edilecek bölgeye yerleştirilir ve vücut bu malzemeyi parçaladıkça ilaç dokuya yayılır [40]. Ayrıca, kalp damarları için kullanılan stentler de benzer bir mekanizmayla çalışmaktadır. Ancak günümüzde ticari olarak satılan stentler metal malzemelerden yapılmıştır. Bu stentlerde kullanılan metal tantaldır ve tantal tanımı algılamak için ışınlam geçirmeyen bir filtre görevi görmektedir [1]. Stent takılmasından sonra yaşanan en büyük problem restenoz (genişletilmiş kanal veya deliğin tekrar daralması) olmasıdır. Şekil hafızalı poliüretan kullanılarak hem ilaç salımı yapıp (Şekil 2.21) hem de restenoz ve pıhtılaşma problemi azaltılmaktadır [41].

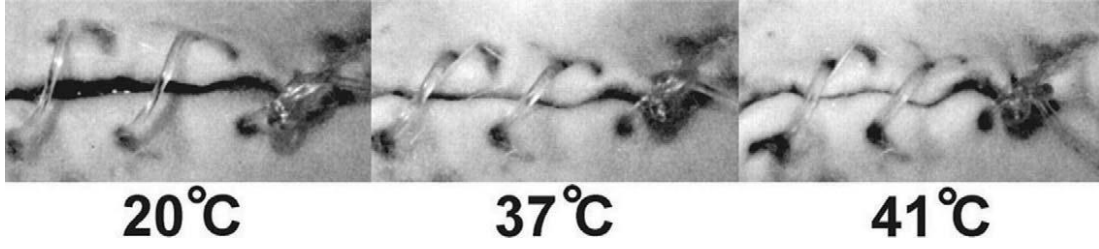


Şekil 2.21 : Şekil hafızalı poliüretanların ilaç salımı.

Şekil hafızalı polimerler sütür yapımında da kullanılmaktadırlar. Sütür yapılan malzemede amaç T_g değerini 37°C 'ye ayarlamaktır. Sütür malzemesi, kontrollü kuvvet altında uzatılarak, geçici şeklini alması sağlanır. Bu geçici şekliyle sütür, gevşek bir şekilde yaraya uygulanır. İnsan vücuduna dikildiğinde, optimum kuvvet uygulanarak sütürün büzülüp kısılması sağlanır ve atılan düğüm gerginleştirilir; böylece dikiş kendiliğinden kalıcı şekline gelip yaranın kapatılması (Şekil 2.22) sağlanmaktadır. Belli bir zaman geçtikten sonra, implant bozunur ve eritilip sindirilir [1,42,43].

Gelişmiş ülkelerin en önemli sağlık problemlerinden biri olan obeziteyle mücadele edilmesi konusunda da şekil hafızalı malzemeler kullanılır. İştahı engelleme metodları uygulanarak aşırı yemek yeme problemi engellenebilir. Bu metotlardan birisi kişinin midesine ne kadar süre sonra şişeceği önceden belirlenmiş implantlar

yerleştirmektedir. Bu uygulama kişinin az miktarda yemek yese dahi tokluk hissetmesini sağlar [1].



şekil 2.22 : Yara kapanmasında kullanılan sütür [1].

İnsan kulak kanalında salyangozun şeklinin belirlenmesi için şekil hafızalı köpükler şekil belirleme aracı olarak önerilmektedir. Öncelikle silindir halinde bulunan köpük dışarıdan lazer etkisiyle genişerek kulak salyangozunun şeklini alır. Ardından, tekrar lazer ile aktive edilerek silindir şekline geri döndürölüp, kulaktan çıkartılır. Dış ortamda tekrar aktive edilerek, kulak kanalındaki salyangozun şekli öğrenilmiş olunur. Böylece işitme cihazı hastanın kulağında salyangoza uyumlu bir şekilde yapılmış olur. Bu köpük ticari olarak %83 geri dönüşüm oranıyla poliüretandan yapılmış şekilde bulunmaktadır [1, 44]

şekil hafızalı poliüretanın bir diğer kullanım yeri ise, fiziksel engeli bulunan vatandaşlar için kaşık şekline dönüşebilen protez el yapımıdır. Oda sıcaklığında el şeklinde bulunacak olan protez, sıcak bir yüzeye temas ettiğinde kaşık şekline dönecek ve tekrar oda sıcaklığına geçildiğinde el şekline geri dönüş sağlanacaktır. Bu proje henüz tamamlanmamıştır [41].

2.3 Literatürde yapılan çalışmalar

Poliüretanın şekil hafıza özelliği gösterdiği ilk olarak 1988 yılında Mitsubishi tarafından keşfedilmiştir [37]. Mitsubishi, poliüretanlarda bu özelliğin bulunmasındaki sebebin poliüretanların yumuşak ve sert olmak üzere iki ayrı bölgeden oluşmasını göstermiştir. şekil hafızalı poliüretanlar birçok kez ve birçok alana yönelik olarak üretilmiştir. Poliüretanların sert ve yumuşak bölgeleri ve içerikleri değiştirerek şekil hafıza özelliğini geliştirmek amaçlı birçok çalışma yapılmıştır. Takashi vça şekil hafızalı poliüretanlar için amorf fazının şekil hafıza özelliğinde rol oynadığını bulmuş [45, 46], ancak yaptıkları açıklamalarda şekil hafıza özelliği ile poliüretanların amorf yapısı arasındaki ilişkiyi tam kuramamışlardır. Lin poliüretanların amorf yapısıyla şekil hafıza özelliği arasındaki

ilişkiyi açıklamak üzere birçok deneme yapmış, ancak o da bir sonuca varamamıştır [47, 48]. Kim ise kristalin bölgeye sahip poliüretanlar sentezlemiş ve bu poliüretanların şekil hafıza özelliği gösterdiğini belirlemiştir. [49]. Kim'in çalışmalarında vardığı sonuç, yumuşak bölgenin uzunluğunun ve sert bölge içeriğinin şekil hafızaya etkisi olduğu yönündedir. Ancak yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri şekil hafızalı poliüretanların içeriklerinin çok farklı olması, poliüretanlarda şekil hafıza özelliğini geliştirebilmek için, poliüretanların morfolojik yapılarıyla şekil hafıza özelliği arasındaki ilişkiyi geliştirmek gerektiği, bu sebepten dolayı daha fazla araştırma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Lin ve Chen, 1999 senesinde yapmış oldukları çalışmada yumuşak bölge olarak kullandıkları poli(bütlen adipat) glikolun ortalama molekül ağırlıklarını değiştirdiklerinde, sentezledikleri poliüretan numunelerindeki şekil hafıza özelliği parametrelerinin değiştiğini belirlemişlerdir [50]. Lee vça'nın yapmış olduğu başka bir şekil hafızalı poliüretan sentezi çalışmasında, sert bölge içeriğinin şekil hafıza özelliğine etki ettiğini belirlemiştir [37]. Bu araştırmalar yapılırken diğer taraftan da şekil hafıza özelliği gösterdiği bilinen poliüretanlarda termomekanik şartların etkisi incelenmiş ve deformasyon, sıcaklık, zaman ve hız parametrelerinin şekil hafıza özelliğine etkileri araştırmıştır. İki faza sahip poliüretanların şekil hafıza özelliklerinin termomekanik şartların değiştirilmesi ile değiştiği bulunmuştur [51]. Hu vça'nın 2005 senesinde yapmış olduğu çalışma sonucu çapraz bağlı poliüretanların, lineer yapıdaki poliüretanlara göre daha yüksek şekil hafıza özelliği gösterdiği belirlenmiştir [52]. Bunun sebebini araştırmacılar, kimyasal çapraz bağların şekil hatırlama üzerinde etkili olduğu ve bu sebeple malzemenin daha kolay orijinal şekline dönebilmesi olarak açıklamışlardır. D'hollander vça'nın yapmış olduğu çalışmalarda, şekil hafızalı poliüretanların kimyasal diziliminin ABABA şeklinde olmasıyla şekil kararlılığının arttırıldığı, özellikle de yumuşak bölge olarak kullanılan polipropilen oksit oligomerlerinin uzunluğunun kısa tutulmasının daha yüksek verim sağladığını bulmuşlardır [53]. Maitland vça'nın yapmış olduğu araştırmalarda ise, sıcaklık ile aktive olan şekil hafızalı poliüretanlar haricinde, lazer ile aktive olan şekil hafızalı poliüretanlar hazırlanmıştır [54]. Bu çalışma sonucu poliüretanın, iletken seramikler ve karbon nanotüpler ile koordinasyon sağlanarak, şekil hafıza özelliği harekete geçirilmiş ve biyomedikal alanda kullanımı sağlamıştır. Günümüzde, lazer ile aktive olan şekil hafızalı polimerlere ilgi giderek artmakta ve bu çalışmalara ağırlık verilmektedir. Şekil hafızalı poliüretanlar için ilk kez çift yönlü şekil hafıza özelliği

ise, Chen vça'nın poliüretan kullanılarak elde edilen kompozitlerde bulunmuştur [55].

Biyomedikal uygulamalarda malzemenin biyolojik uyumunun arttırılması amacıyla hammadde olarak yenilenebilir kaynakların kullanılması, günümüzde en popüler yaklaşımlardan biridir. Yenilenebilir kaynak olan trigliserit yağlarının polimer hazırlanmasında kullanımı örnek olarak verilebilir [56, 57, 58]. Literatürde, trigliserit temelli şekil hafızalı polimerlerin, çeşitli yağlardan sentezlendiği çalışmalar bulunmaktadır. Deka, *Mesua ferrea* bitkisinin tohumundaki yağdan sentezlediği çapraz bağlı poliüretanı kullanarak modifiye ettiği epoksi reçinesini, kil ve karbon nanotüp karışımından elde ettiği matriks ile karıştırılarak kompozit hazırlamış [59] ve şekil hafıza özelliklerini karakterize etmiştir [60]. Nanokompozit yapılaşmasının önemli derecede şekil hafıza özelliğini geliştirdiği ve karbon nanotüplerden kaynaklı artan kristallik sonucunda, şekil hatırlama oranının arttığı rapor edilmiştir. Lippincott, sol-gel yöntemi ile yağ temelli biyouyumlu, biyobozunur ve gözenekli şekil hafızalı poliüretan sentezlemiştir [61]. Rio, amorf ve yarı kristalin termoset şekil hafızalı poliüretan sentezinde, hint yağından ADMET yöntemi ile elde ettiği polioller kullanmıştır [62]. Çalışmada, yarı kristalin poliüretanların yüksek şekil hafıza özelliği gösterdiğini raporlamıştır.

Bu tez kapsamında diğer literatür çalışmalarından farklı olarak hem yapısal özelliklerin, hem de programlama prosesi şartlarının şekil hafıza özelliğine etkisi araştırılmıştır. Genel olarak bakıldığında, literatürde bu özellikler ayrı ayrı araştırılıp, farklı malzemeler için sunulmuştur. Çalışmada poliöl bileşeni olarak hint yağı (HY) ve polietilen glikol (PEG) seçilmiştir. HY'nin seçilmesinin nedeni hem doğal kaynak olması hem de polimer yapısında bir yandan kimyasal çapraz bağlara neden olurken diğer yandan yapısındaki serbest alkil grupları nedeniyle polimerin elastik özelliklerinin gelişmesine katkı sağlamasıdır. HY/PEG temelli poliüretan filmler farklı molekül ağırlığındaki polietilen glikol kullanılarak ve farklı sert bölge yüzdelerine sahip olacak şekilde sentezlenmiştir. Şekil hafıza testleri programlama aşamasında, farklı iki yöntem ile yapılmış ve sıcaklık değişim hızı farklılaştırılmıştır. Böylece şekil hafıza özelliğine, aynı malzeme üzerinde polimer içeriğinin ve programlama aşamasındaki sıcaklık değişim hızının etkisi incelenmiştir.

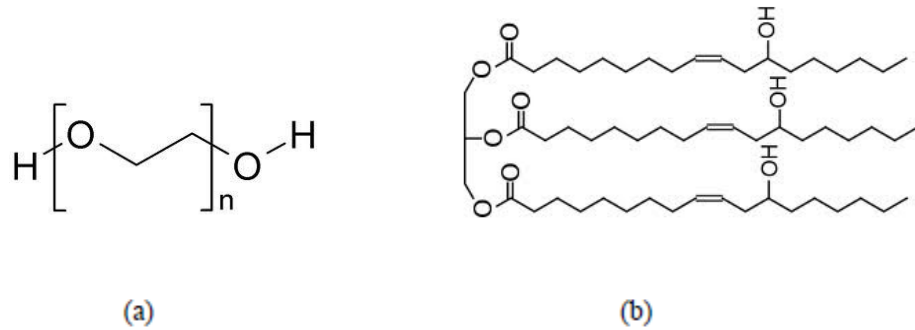
Çalışmada yumuşak bölge uzunluğu PEG'in molekül ağırlığı ile, sert bölge içeriği HY/PEG oranıyla ayarlanmıştır. Polimerin kristalinitesi ve erime sıcaklığı yumuşak

bölge uzunluğu ve sert bölge içeriğine bağlı olarak değişmiştir. Çalışmada bu parametrelerin şekil hafıza performansına etkilerinin belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Ayrıca polimeri geçici şeklinin sabitlenmesi kademesinde iki farklı sıcaklık değişim hızında çalışılarak bu parametrenin şekil kararlılığı ve şekil hatırlama performanslarına etkisi incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Poliüretan (PU) sentezinde poliol olarak farklı molekül ağırlıklarında Sigma-Aldrich marka polietilen glikol (PEG) ve Arifoğlu marka hint yağı (HY) kullanılmıştır. PEG ve HY'nin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de, temel özellikleri Çizelge 3.1 ve 3.2' de verilmiştir.



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

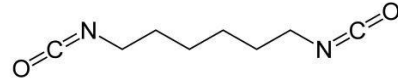
Çizelge 3.1 : Polietilen glikolün özellikleri.

Özellikler	Değerler		
Molekül ağırlığı, g/mol	1500	3000	8000
Yoğunluk, g/cm ³	1.23	1.21	1.16

Çizelge 3.2 : Hint yağının özellikleri.

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

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

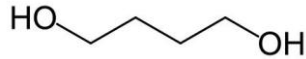


Şekil 3.2 : HDI'nın kimyasal yapısı.

Çizelge 3.3 : Hegzametilen diizosiyanatın bazı özellikleri.

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

Zincir uzatıcı olarak teknik saflıkta 1,4-bütandiol (BDO) kullanılmıştır. Şekil 3.3'de HDI'nın kimyasal yapısı, Çizelge 3.4'de bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.3 : 1,4-bütandiol.

Çizelge 3.4 : 1,4-bütandiolün bazı özellikleri.

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	90.1
Yoğunluğu, g/ml (20 °C)	1.017
Kaynama noktası, °C	230
Alev alma noktası, °C	134
Erime noktası, °C	18

3.2 Polimer Sentezi

Poliüretan sentezi, tek adımlı kütle polimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmiş, çözücü ve katalizör kullanılmamıştır [31, 63].

3.2.1 Reaksiyon karışımının hazırlanması

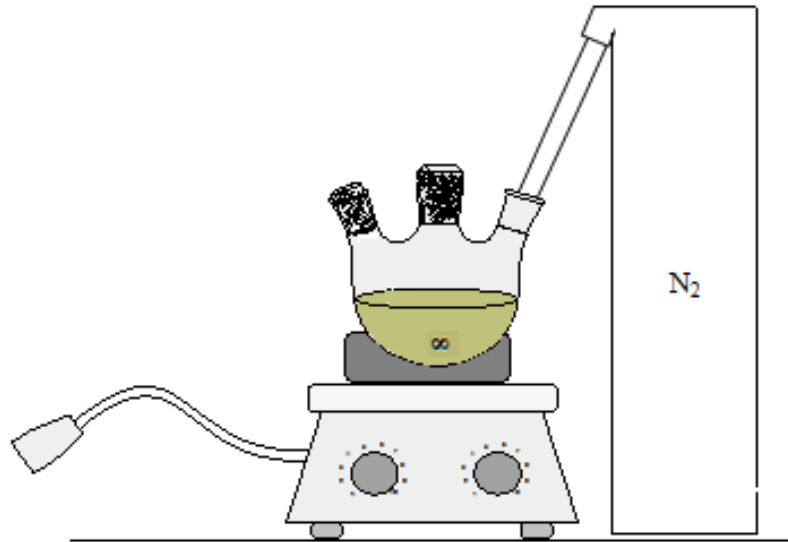
Reaksiyon karışımı hazırlanmadan önce PEG, 6 saat boyunca vakum altında 90-95 °C arasında döner buharlaştırıcıda tutulmuştur. HY kullanılmadan önce 80 °C'de vakum etüvünde 24 saat bekletilmiştir. Zincir uzatıcı olarak kullanılan BDO, 24 saat boyunca 50 °C'de vakum etüvünde bekletilmiştir. Böylece, reaksiyonda kullanılacak

malzemelerin içerdiği nem giderilerek reaksiyonun ilerlemesini engelleyecek olumsuzluklar ortadan kaldırılmıştır [30, 31].

Gerekli ön işlemlerin tamamlanmasının ardından reaksiyon karışımının hazırlanması amacıyla ilk olarak belirli oranlarda karıştırılan HY ve PEG 90-95 °C’de döner buharlaştırıcıda vakum altında 30 dakika tutularak homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra BDO eklenerek 30 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. PEG ve HY’nin hidroksil değerinin toplamına eşit olacak şekilde BDO eklenmiştir.

3.2.2 Poliüretan sentezi

PEG, HY ve BDO içeren reaksiyon karışımı azot atmosferi içeren 3 boyunlu reaksiyon balonuna aktararak 50 °C’deki yağ banyosuna alınmıştır. Şekil 3.4’de reaksiyonun gerçekleştiği deney düzeneği görülmektedir. Sıcaklık sabit tutularak karışımındaki hidroksil grubuna eşdeğer HDI, reaksiyon ortamına havayla temas süresi minimize edilerek damla damla eklenmiştir. Karıştırma hızı 400 r.p.m, karıştırma süresi 5 dakika olarak ayarlanmıştır. Karıştırma işleminden sonra reaksiyon karışımı cam petri kaplarına alınmıştır. 80 °C sıcaklıkta 20 saat polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için cam petri kapları etüvde bekletilmiştir.



Şekil 3.4 : Poliüretan sentezi için deney düzeneği.

Reaksiyon, Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile izlenmiştir. Poliüretan sentezinde serbest izosiyanat grubuna ait 2270 cm^{-1} pikinin kaybolması reaksiyon ortamındaki izosiyanat gruplarının tümünün reaksiyona girdiğinin

göstergesidir [31]. İzosiyanat pikinin kaybolması ile birlikte 3300 cm^{-1} civarında ve $1520\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında karakteristik ürean pikleri oluşmuştur [63, 64].

Numuneler, PU-*a-b* şeklinde kodlanmıştır. Burada *a* PEG'in molekül ağırlığını, *b* poliöl karışımında HY'nin karışımında ağırlıkça yüzdesini göstermektedir.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Perkin Elmer marka, Spectrum One model FT-IR kullanılarak $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında polimerizasyon reaksiyonları izlenmiş ve polimerlerin yapısal karakterizasyonları yapılmıştır.

3.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Polimerlerin ısı özellikleri, Perkin Elmer Diamond DSC cihazında azot atmosferinde incelenmiştir. Analizler $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ arası $20\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. DSC analizi herbir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.

3.3.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Numunelerinin dinamik mekanik analizleri ve viskoelastik özellikleri, Perkin Elmer Diamond DMA cihazında, azot ortamında $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e, $2\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızında 1 Hz frekansta tarama yapılarak incelenmiştir. DMA analizi herbir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.

3.3.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)

Perkin Elmer marka Diamond model TGA cihazı kullanılarak polimerlerin ısı davranışları incelenmiştir. Çalışma azot atmosferinde ve ortam sıcaklığı ile $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında $20\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. TGA analizi herbir örnek için en az 2 kere tekrarlanmıştır.

3.3.5 Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığının (M_c) ve hesaplanması

Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Bunlardan birincisi, polimerlerin şişme

davranışlarından Flory-Rehner eşitliği kullanılarak, ikincisi ise DMA verilerinden kauçuk elastik metodu kullanılarak hesaplamadır.

Flory-Rehner eşitliğini kullanarak M_c ve ν_c değerlerini hesaplayabilmek için ilk olarak polimer çözücü etkileşim parametresini (X_{12}) belirlemek gerekmektedir. Bunun hesaplanması için de polimerin çözünürlük parametresi (γ_p) bilinmelidir. γ_p 'yi belirlemek için 1 cm x 1cm boyutlarında kesilen polimer örnekleri 6 farklı çözücüde 4 gün boyunca 25 °C'de bekletilir. Eşitlik 3.5 kullanılarak her bir çözücüdeki şişme değeri hesaplanır ve denge şişme dereceleri (Q) ile çözücülerin çözünürlük parametreleri (γ_s) arasında bir grafik çizilir [65]. Polimerin en yüksek şişme derecesi (denge şişme derecesi-çözücünün çözünürlük parametresi grafiğindeki maksimum pik) gösterdiği çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi (γ_p) olarak kabul edilir [31]. Bu deney için kullanılan çözücüler ve çözünürlük parametreleri toluen $8.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, aseton $9.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, dioksan $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, n-metil-2-pirolidon $11.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, metanol $14.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 'dir.

$$Q = \frac{W_p / d_p + W_s / d_s}{W_p / d_p} \quad (3.5)$$

W_p = Polimerin kuru ağırlığı (g)

W_s = Dengedeki emilen çözücü ağırlığı (g)

d_p = Polimerin yoğunluğu (g/cm^3)

d_s = Çözücünün yoğunluğu (g/cm^3)

Polimer-çözücü etkileşim parametresini (X_{12}) Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_{12} = 0.34 + \frac{\nu_s(\gamma_p - \gamma_s)^2}{RT} \quad (3.6)$$

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

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

γ_s = Şişme aşamasında kullanılan çözücünün çözünürlük parametresi ($\text{cal/cm}^3)^{1/2}$

R = İdeal gaz sabiti ($\text{cal}/(\text{mol.K})$)

T = Sıcaklık (K)

M_c ve v_c değerleri , toluen çözücüsünde şişme davranışı incelenen polimer için bulunan değerler kullanılarak, Eşitlik 3.7 ve 3.8 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$M_c = \frac{v_s d_p (V_p^{1/3} - V_p / 2)}{\ln(1 - V_p) + V_p + X_{12} V_p^2} \quad (3.7)$$

$$v_c = \frac{d_p}{M_c} \quad (3.8)$$

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

V_p = Şişmiş polimerin hacim fraksiyonu

Kauçuk elastik metodunda, DMA cihazından elde edilen depolama modülü (E') verileri, kullanılarak Eşitlik 3.9 yardımıyla malzemenin çapraz bağ yoğunluğu hesaplanır. Camsı geçiş sıcaklığından (T_g) sonraki kauçuk platonun değeri, çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkili olduğu için, DMA eğrilerinde tüm örneklerin T_g değerinin üzerinde olan 25°C sıcaklıktaki E' değerleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır [66]. Çapraz bağ yoğunluğu hesaplandıktan sonra iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı Eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır.

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (3.9)$$

E' = Depolama modülü (Pa)

R = Gaz sabiti ($8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$)

T = E' değerine karşılık gelen sıcaklık (K)

3.3.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü

Poliüretan filmlerin yüzeylerinin hidrofilik özellikleri KSV CAM200 marka temas açısı ölçüm cihazı ile incelenmiştir. Yürütülen çalışmada, yapışık damla (sessile drop) temas açısı ölçüm yöntemi kullanılmış, elde edilen veriler Young/Laplace metodu ile değerlendirilmiştir. Oluşturulan su damlasının hacmi 5-6 μl olacak şekilde ayarlanarak 25°C 'da sabit şartlarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için temas açısı ölçümleri, bir sentezden elde edilen film numunesinin iki farklı bölgesinde en az 5 kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey serbest enerjisini hesaplamak için su, etilenglikol, di-iyodometan ve formamid ile temas açısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra, Fowkes eşitliği (Eşitlik 3.10) kullanılarak yüzey serbest enerjisi hesaplanmıştır [65].

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_k^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_s} \right) \quad (3.10)$$

θ = Yüzey-sıvı arası temas açısı (°)

γ_k^d = Sıvı ile katı yüzey arasındaki katı için yüzey gerilimi (mN/m)

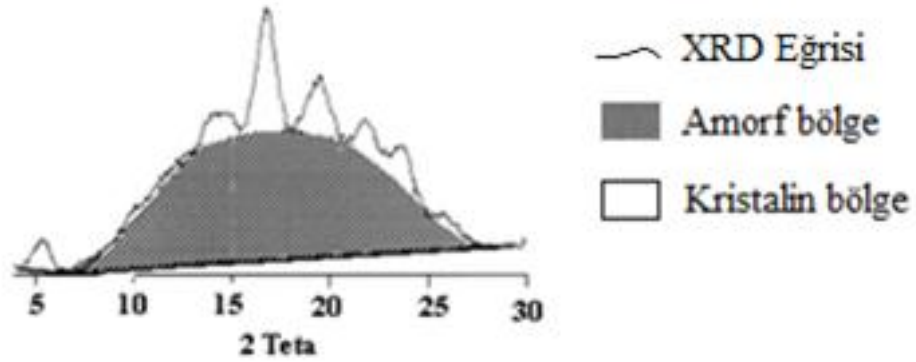
γ_s^d = Sıvı ile katı yüzey arasındaki sıvı için yüzey gerilimi (mN/m)

γ_s = Sıvı için hesaplanan yüzey serbest enerji değeri (mN/m)

3.3.7 X-ışını kırınımı (XRD)

XRD desenleri, PANalytical marka cihazın X'PERT PRO model cihaz ile alınmıştır.

Polimerlerin % kristalinite değerleri, Nara & Komiya yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu yöntemde, XRD piklerinin altında kalan alan kristalin ve amorf olarak ayrılır ve bu alanların oranından, polimerin kristalinitesi Eşitlik 3.11'de gösterildiği gibi hesaplanır. Amorf ve kristalin alanların belirlenmesi Şekil 3.5'te gösterilmiştir [67].



Şekil 3.5 : Nara & Komiya yöntemi ile kristalinite hesabı [67].

$$\text{Kristalinite miktarı (\%)} = \frac{K}{A + K} \times 100 \quad (3.11)$$

A = Amorf bölge alanı

K = Kristal bölge alanı

3.3.8 Polimerlerin şişme davranışları

Poliüretanların şişme davranışları saf su ortamında, ISO D570 standartlarına göre belirlenmiştir. Buna göre 24 saat etüvde bekletilen örnekler 24 saat desikatörde bekletildikten sonra saf su içersinde 4 gün boyunca 36-37 °C’de bekletilmiştir. Yüzeyleri hafifçe kurularak tartılan filmlerin şişme miktarları Eşitlik 3.12 kullanılarak hesaplanmıştır [68].

$$\text{Şişme miktarı (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (3.12)$$

W_1 = Kuru polimerin ağırlığı (g)

W_2 = Şişmiş polimerin ağırlığı (g)

3.3.9 Jel içeriklerinin belirlenmesi

Jel içeriğini belirlemede Soxhlet ekstratörü kullanılmıştır [31]. Polimer, aseton çözücüsü varlığında 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Asetonda çözünen kısım, çözücü ile alt balona geçerken, çözünmeyen kısım yüksük içinde kalmıştır. Ekstraksiyon sonunda yüksükte kalan numuneler 24 saat 50 °C’lik vakum etüvünde kurutulmuş, tartılmış ve Eşitlik 3.13’e göre jel içeriği hesaplanmıştır.

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \left[1 - \frac{(m_e - m_r)}{m_e} \right] \quad (3.13)$$

m_o = Polimerin başlangıç ağırlığı (g)

m_r = Polimerin ekstraksiyondan sonraki kuru ağırlığı (g)

3.3.10 Polimerlerin yoğunlukları

Polimer filmlerin yoğunlukları Ray-Ran Test Equipment markalı cihazın yoğunluk gradient kolonu kullanılarak Advanced Auto Density Measurement programı ile hesaplanmıştır. Yoğunluklar 25 °C sıcaklıkta ölçülmüştür. Cihaz polimer yoğunluklarını otomatik olarak vermektedir.

3.3.11 Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi

Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi için polimer filmlere bükülme testi uygulanmıştır. Test aşamaları Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Bunun için ilk olarak

The flowchart illustrates the thermodynamic cycle for the shape memory effect in a polymer film. The cycle consists of the following steps:

- Polimer filmi orijinal şekil formatında kesme** (Cutting the polymer film in its original shape format).
- Orijinal şekle sabitleme** (Fixing to the original shape). This step is associated with a temperature of 25°C .
- Isıtma** (Heating). The temperature increases from 25°C to 65°C .
- Geçici şekil verme** (Giving a temporary shape). This step is associated with a temperature of 65°C .
- Üzerine kuvvet uygulanması** (Application of force). This step is part of the **Geçici şekli sabitleme** (Fixing the temporary shape) phase.
- Soğutma** (Cooling). The temperature decreases from 65°C to 25°C .
- Kuvvetin kaldırılması** (Removal of force). This step is also part of the **Geçici şekli sabitleme** phase.
- Isıtma** (Heating). The temperature increases from 25°C to 65°C .
- Orijinal şekline dönüş** (Return to original shape). This step is associated with a temperature of 65°C .
- Soğutma** (Cooling). The temperature decreases from 65°C to 25°C .

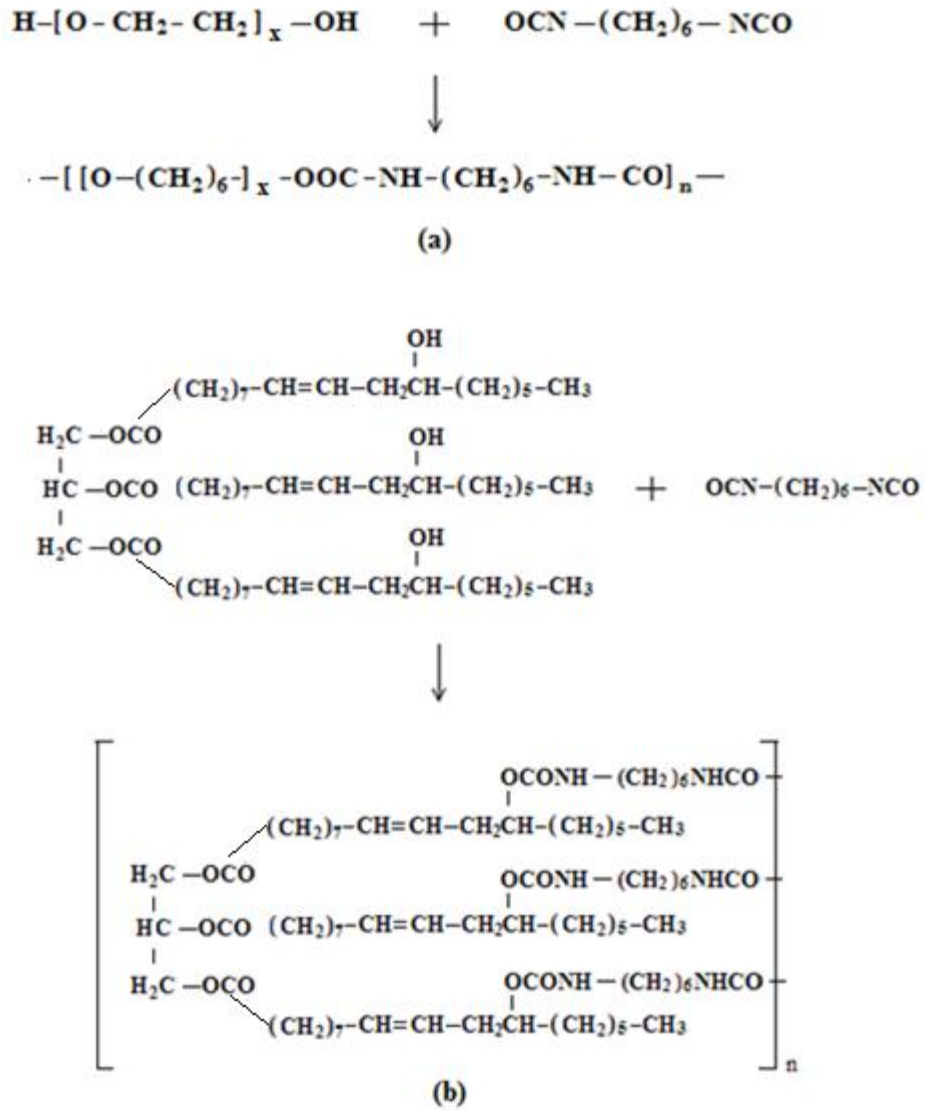
The cycle is completed by returning to the initial state. The **Geçici şekli sabitleme** phase is highlighted with a red dashed border.

33

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Poliüretan Sentezi

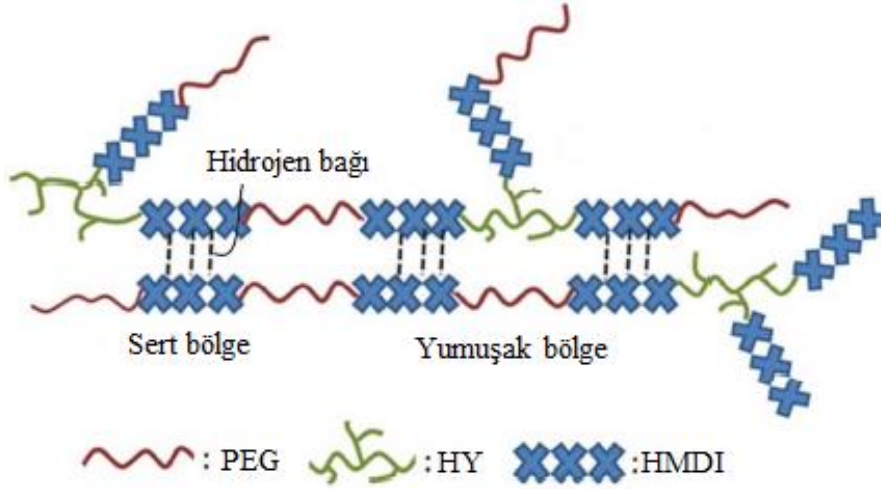
Şekil 4.1’de poliüretan (PU) sentezi reaksiyonları PEG ve HY için ayrı ayrı görülmektedir.



Şekil 4.1 : (a) PEG ile, (b) HY ile PU sentez reaksiyonu [31].

Poliol olarak PEG ve HY’nın her ikisi de kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların şematik gösterimi benzer şekilde yapılabilir. Bu durumda PEG ve HY birimlerinin

polimer yapısına rastgele yerleştiği varsayılır (Şekil 4.2). Çizelge 4.1’de üretilen polimerlerin kodları gösterilmektedir. Sentezlenen filmlerin kalınlıkları 1 (± 0.2) mm’dir.



Şekil 4.2 : Sentezlenen poliüretanın şematik görüntüsü.

Çizelge 4.1 : Sentezlenen poliüretan filmlerin kodları.

KOD	PEG'in Ortalama Molekül Ağırlığı	HY/PEG (ağırlıkça)
PU-1500-50	1500	50/50
PU-1500-60	1500	60/40
PU-1500-70	1500	70/30
PU-3000-50	3000	50/50
PU-3000-60	3000	60/40
PU-3000-70	3000	70/30
PU-8000-50	8000	50/50
PU-8000-60	8000	60/40
PU-8000-70	8000	70/30

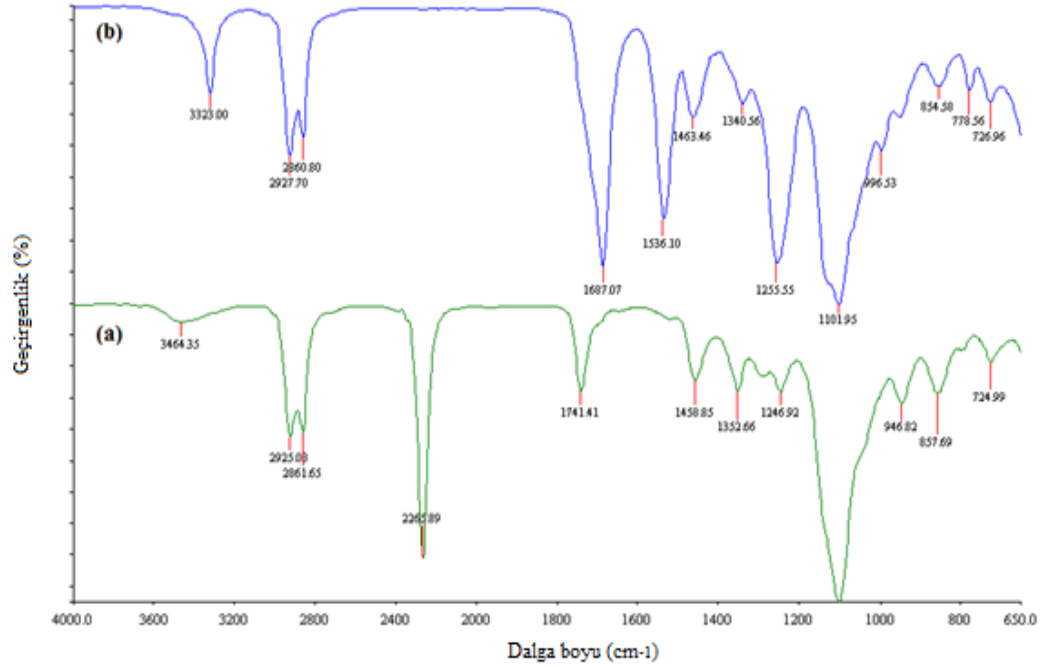
4.2 Polimer Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Poliüretan filmin sentez reaksiyonunun izlenmesi ve karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ile yapılmıştır. PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin sentezine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

Reaksiyon başlangıcında, 3464 cm^{-1} dalga boyunda -OH pikleri ve 1741 cm^{-1} de -COO gerilmeleri görülmektedir. Reaksiyon başlangıcında reaksiyon karışımının IR spektrumunda 2266 cm^{-1} de görülen serbest izosiyanat piki, reaksiyon sonunda

kaybolmakta ve 3323 cm^{-1} de ürean grubunun karakteristik bantlarından N-H gerilmesi ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.3 (b)'de 1687 cm^{-1} de NH-CO-O gerilmesinden ve 1536 cm^{-1} de C-N gerilmesinden dolayı oluşan pikler görülmektedir. Ek-A'da sentezlenen tüm poliüretan filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.3 : (a) Reaksiyon başlangıç karışımının, (b) PU-3000-50 kodlu filmin FT-IR spektrumu.

4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen poliüretan filmlerin DSC eğrilerinden belirlenen T_g ve T_m değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Ek-B'de tüm DSC eğrileri verilmiştir.

Tüm T_g verileri birlikte değerlendirildiğinde, HY/PEG oranı arttıkça ve sentezde kullanılan PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça, poliüretanların T_g değerlerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedenin PEG'in uzun zincir yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir çok durumda biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin, kullanım şartlarında kauçukumsu bölgede (T_g 'nin üstü sıcaklıklarda) olması istenir. Yani biyolojik amaçlı kullanılabilirlik açısından, polimerin T_g değerlerinin vücut sıcaklığının altında olması önemlidir.

PEG 1500 ve 3000 kullanılarak sentezlenen polimerlerin erime sıcaklıklarının artan HY/PEG oranıyla azaldığı görülmekteyken, PEG 8000 temelli polimerler için sistematik bir değişim belirlenememiştir. Bunun sebebini, Chen vça [69],

üretan gruplarının, uzun yumuşak bölgede daha küçük kalması ve sert bölgede faz ayırımının artması olarak açıklamışlardır. Bir yandan, yumuşak bölgenin kristalinitesinin daha yüksek olması, kristal kümeleşmelerinin daha hızlı olmasına neden olurken, diğer yandan daha uzun yumuşak bölgeler, birbirinden ayrık kristalleşmelere sebep olacak ancak, bu bölgeler üretanlar arasındaki hidrojen bağlarına engel olup kristalin bölgenin yeteneklerini engelleyecektir. Bu iki sebepten dolayı, poliüretanların kimyasal yapısıyla ilişkilendirilecek düzgün bir değişim sağlanamamaktadır. Sentezlenen polimerin şekil hafıza performanslarının belirlenmesi kademesinde geçiş sıcaklığı olarak polimerin erime noktası temel alınmıştır.

Çizelge 4.2 : Poliüretanların DSC termogramından elde edilen T_g ve T_m değerleri.

Kod	Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C)	Erime sıcaklığı, T_m (°C)
PU-1500-50	-56.35	25.41
PU-1500-60	-55.40	24.43
PU-1500-70	-51.97	23.31
PU-3000-50	-32.05	38.85
PU-3000-60	-31.32	33.23
PU-3000-70	-30.14	20.48
PU-8000-50	-26.03	51.39
PU-8000-60	-25.73	54.35
PU-8000-70	-22.21	53.89

PEG 1500, 3000 ve 8000 için erime noktaları yaklaşık olarak sırasıyla 46 , 57 ve 63 °C'dir. Buna göre, HY/PEG oranı sabit iken PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça polimerin erime sıcaklığının artması beklenen bir sonuçtur.

PU-3000-50 ve PU-3000-60 kodlu poliüretanların, erime sıcaklıklarının vücut sıcaklığına yakın olmasından dolayı biyomedikal uygulamalarda kullanımları uygundur. Literatürde de belirtildiği gibi şekil hafızalı poliüretanlarla yapılan çalışmalarda polimerin geçiş sıcaklığının 35-45 °C arasında olması, biyomedikal uygulamalar için önemli bir avantaj sağlamaktadır [70].

4.2.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Polimerlerin birçoğu hem bir katı gibi elastik özellik hem de bir sıvı gibi viskoz özellik gösterirler, yani viskoelastiktir. DMA, malzemelerin viskoelastik özelliklerini

belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Viskoelastik özellikler sıcaklık, zaman ve frekansın fonksiyonudur. Bu yöntemde malzeme sabit kuvvet kontrolünde, salınımlı deformasyona maruz bırakılır ve oluşan gerilmeler ölçülür.

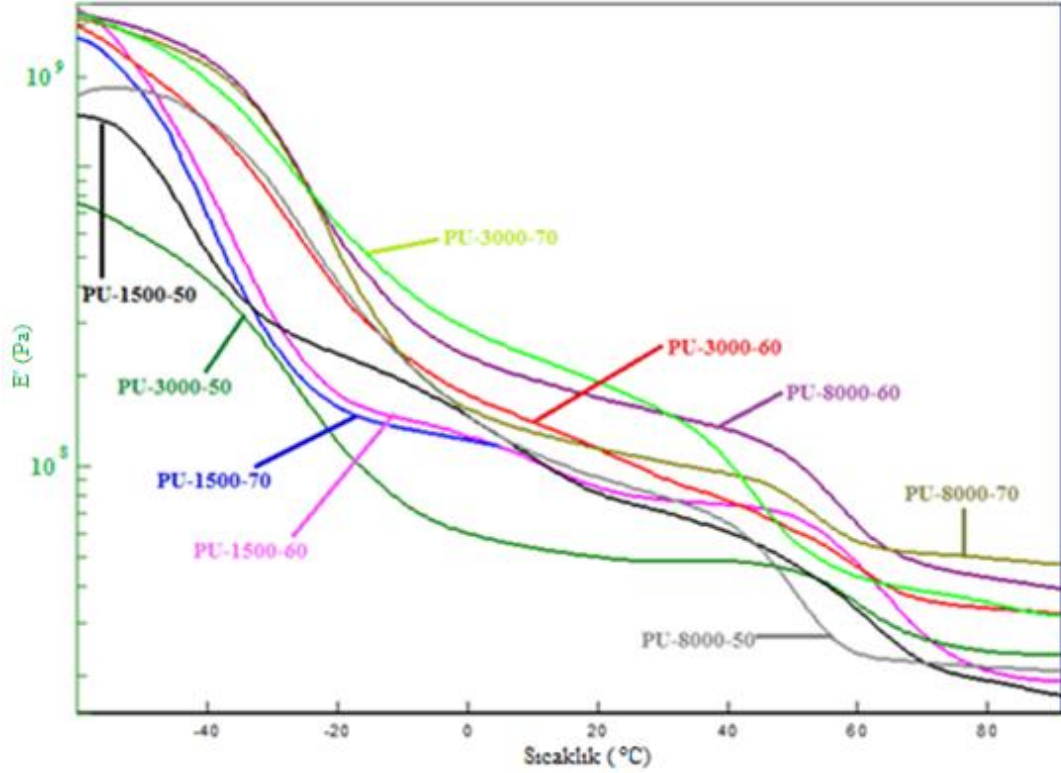
Camsı geçiş, ana zincirde meydana gelen geniş çaplı hareket sonucu olur. Genellikle, amorf bölgelerin erimeye başlaması şeklinde tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığından önceki plato camsı bölge, sonraki plato kauçukumsu bölge adını alır. DMA grafikleri depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve $\tan \delta$ 'dan oluşur. Depolama modülü malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçütü olup, malzemenin elastikliği hakkında bilgi verir. Kayıp modülü malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisi olup, malzemenin viskoz özelliği hakkında bilgi verir. Kayıp modülünün depolama modülüne oranı (E''/E') ise $\tan \delta$ olarak adlandırılır. $\tan \delta$ pikinin tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık, malzemenin camsı geçiş sıcaklığıdır [71]. Hazırlanan poliüretan filmlerin, depolama modülleri Şekil 4.4'de, kayıp modülleri Şekil 4.5'da ve $\tan \delta$ eğrileri Şekil 4.6'da görülmektedir.

E'' eğrilerinde keskin geçişler yüksek kimyasal dayanımı işaret etmektedir [72]. Şekil 4.5'da görüldüğü üzere, PU filmlerindeki keskin geçişler, kimyasal dayanımın yüksek olduğunu göstermektedir.

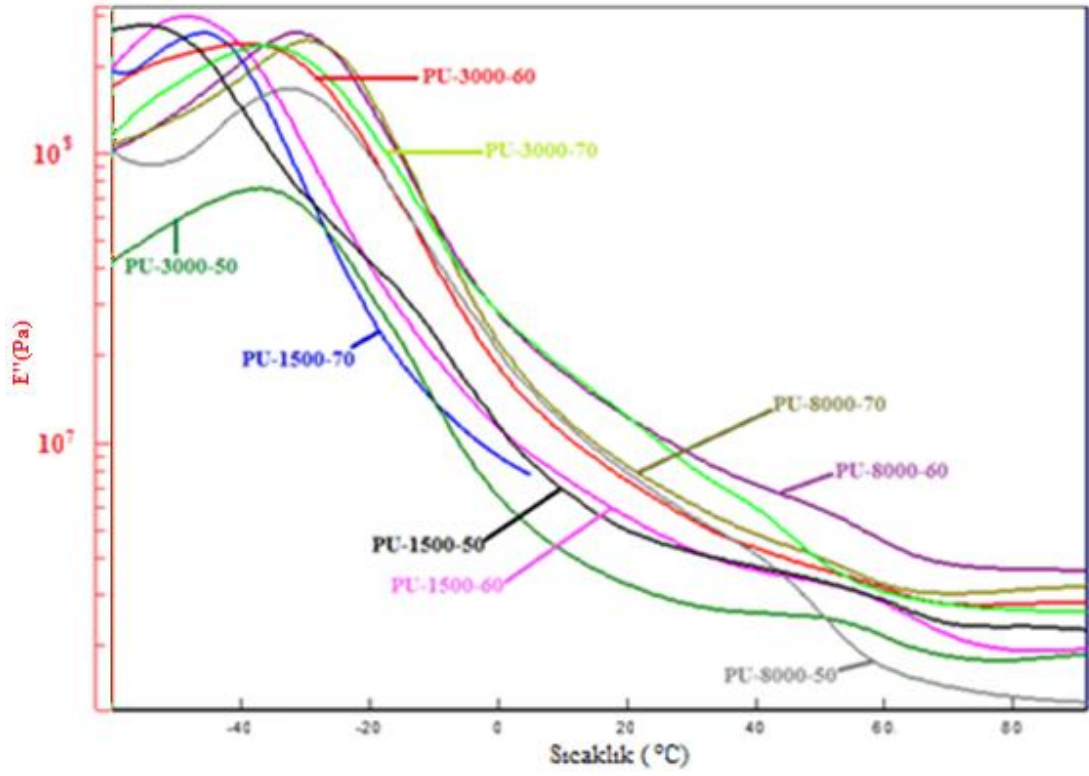
Çizelge 4.3'de DMA verilerinden hesaplanan T_g değerleri verilmiştir. Aynı HY/PEG oranında hazırlanan polimerlerde PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasıyla T_g değerlerinin arttığı görülmektedir. Öte yandan, aynı molekül ağırlıklı PEG'den sentezlenen polimerlerde, HY/PEG oranının polimerin T_g değerine etkisi belirlenememiştir.

$\tan \delta$ piklerinin yüksekliği (h) malzemenin molekül zincirlerinin hareketliliği hakkında bilgi verir. $\tan \delta$ pik yüksekliği arttıkça malzemenin yapısındaki moleküllerin zincir hareketliliği artmaktadır [31, 72]. HY'nin yapısında bulunan serbest alkil grupları, genellikle polimer içerisinde plastikleştirici etki sağlayarak hareketliliği arttırmaktadır [73]. $\tan \delta$ grafiklerinde, HY/PEG oranındaki artma ile genellikle pik yüksekliklerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.6, Çizelge 4.3). Bu veri literatür ile uyumludur. Yani, HY'nin yapısındaki alkil gruplarının polimer zincirinin hareketliliğini arttırmaktadır. Çalışmada sentezlenen poliüretanlar, literatürde [72] geniş olarak nitelendirilen $\tan \delta$ pikleri vermektedir. Bu heterojen çapraz bağlanmanın kanıtı olarak yorumlanmaktadır.

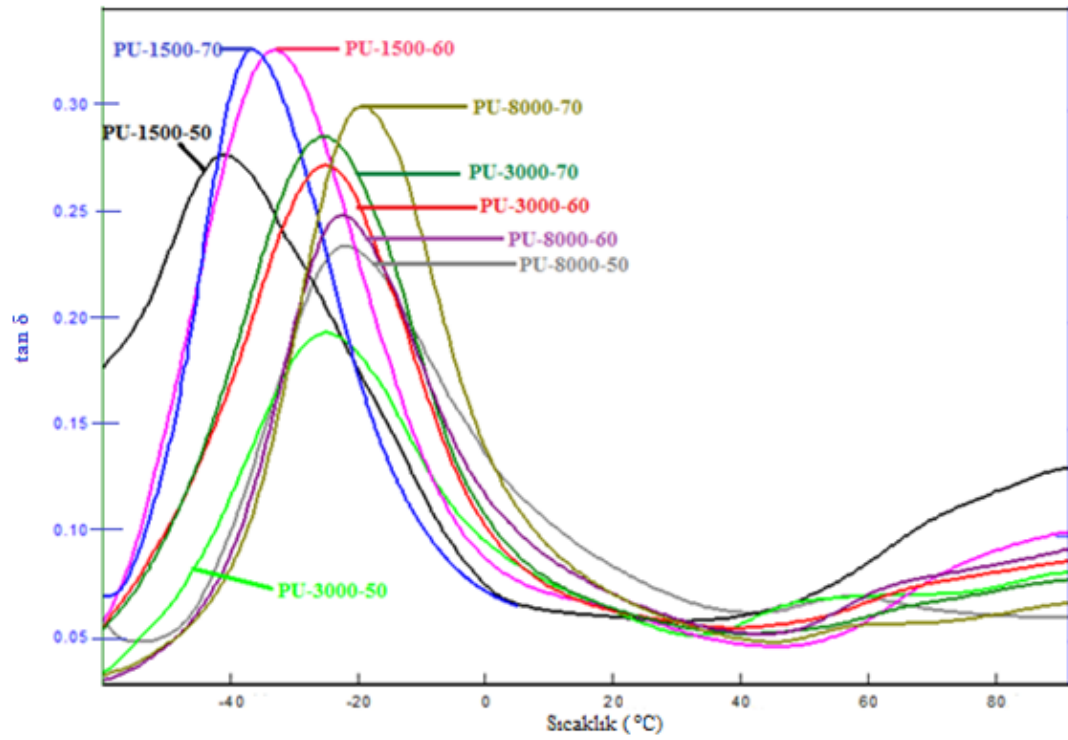
Tüm DMA sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, polimer sentezinde kullanılan PEG'in ortalama molekül ağırlığının artması polimerin T_g 'sini arttırdığı ve HY/PEG oranının artmasının zincir hareketliliğini arttırdığı sonucuna varılabilir. Genellikle bir polimerde zincir hareketliliğinin artması T_g 'nin azalmasına neden olur. Ancak HY'nın yapısının özelliğinden dolayı iki zıt etki birlikte ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen poliüretanlarda çapraz bağlanma nedeniyle zincir hareketliliği azalırken, alkil grupları zincir hareketliliğini arttırmaktadır.



Şekil 4.4 : PU filmlerin depolama modülleri (E').



Şekil 4.5 : PU filmlerin kayıp modülleri (E'').



Şekil 4.6 : PU filmlerin $\tan \delta$ pikleri.

Çizelge 4.3 : DMA verilerinden hesaplanan T_g değerleri.

Kod	h ^a	T _g (°C)
PU-1500-50	0.29	-41.3
PU-1500-60	0.34	-33.2
PU-1500-70	0.33	-36.7
PU-3000-50	0.20	-24.5
PU-3000-60	0.28	-24.7
PU-3000-70	0.29	-25.5
PU-8000-50	0.24	-21.7
PU-8000-60	0.26	-22.3
PU-8000-70	0.32	-19.4

^a Tan δ pikinin maksimum değeri.

Diferansiyel taramalı kalorimetre ve dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen T_g değerleri (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3) farklılık göstermektedir. Bu farklılık ölçüm yönteminin farklılığı ile açıklanabilir. DSC ölçümlerinde numuneye yük uygulanmadan ısı analiz yapılırken, DMA metodunda numune belirli bir yük altındayken ısı analiz yapılmaktadır.

Ek-C’de sentezlenen tüm PU filmlerin DMA eğrileri verilmiştir.

4.2.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen poliüretan filmlerin içerdikleri yumuşak bölge uzunluğunun ve sert bölge oranının ısı kararlılıklarına etkisi, TGA çalışmalarıyla incelenmiştir. Çizelge 4.4’de bu çalışmanın sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.4 : Poliüretanların TGA sonuçları.

KOD	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
	%10 Ağırlık Kaybı	%50 Ağırlık Kaybı	%90 Ağırlık Kaybı
PU-1500-50	318	407	454
PU-1500-60	321	395	444
PU-1500-70	322	399	454
PU-3000-50	329	409	445
PU-3000-60	329	406	451
PU-3000-70	327	400	453
PU-8000-50	314	411	456
PU-8000-60	319	394	443
PU-8000-70	324	403	451

Ek-B’de poliüretan filmlerin TGA eğrileri verilmiştir. Yürütülen çalışmada poliüretan sentezinde katalizör, çapraz bağlayıcı ve herhangi bir katkı malzemesi

kullanılmadığından, 100-250 °C arasında bunların uzaklaşmasına bağlı olabilecek ağırlık kayıpları yoktur. 550 °C'de tüm poliüretan filmler için gerçekleşen ağırlık kaybı % 98-100 arasındadır. Polimer yapısındaki PEG miktarı azalıp HY miktarı artarken %10 ağırlık kaybındaki sıcaklığın artma eğiliminde olduğu görülür. Bunun nedeni, HY kaynaklı ester grupların yüksek sıcaklıkta nispeten kararlı bir yapı sağlamasıdır. Polimerlerin %50 ve %90 ağırlık kayıp değerleri için sistematik bir sonuç elde edilememiştir.

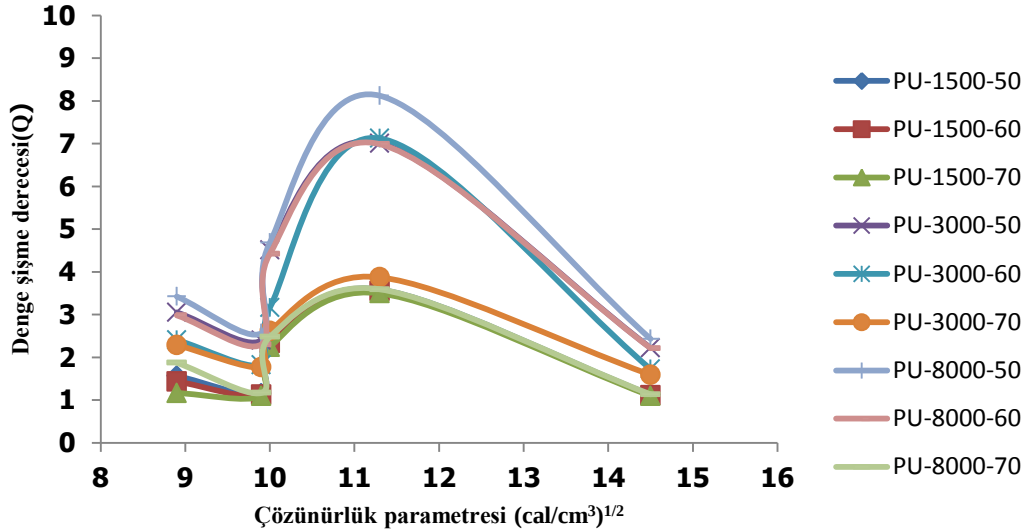
4.2.5 İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (v_c)

Polimer yapısındaki kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanmanın her ikisi de malzemenin şekil hafıza performansını doğrudan etkileyen parametrelerdir. Bu nedenle çapraz bağ yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlanmanın etkisini belirleyebilmek için iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Bu yöntemlerden ilki, v_c ve M_c 'nin Flory-Rehner eşitliği yardımıyla hesaplanmasıdır. Bu metotta polimerin şişme davranışlarından kimyasal çapraz bağlanmanın etkisi belirlenebilir. İkinci yöntem de v_c ve M_c , DMA verilerinden elde edilen sonuçlarla hesaplanır. Kauçuk elastik metot olarak isimlendirilen bu metotta, hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağların etkisi birlikte incelenmiş olur.

Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı Flory-Rehner eşitliği kullanılarak, polimerin toluen çözücüsündeki şişme değerlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Deneysel bölümde açıklandığı gibi bu yöntemde ilk olarak, Eşitlik 3.7'ye göre polimer-çözücü arası etkileşim parametresi (X_{12}) hesaplanmıştır. X_{12} 'nin hesaplanabilmesi için üretilen polimerin çözünürlük parametresi bilinmelidir. Bu amaçla, çözünürlük parametreleri 8.9-14.5 5 (cal/cm³)^{1/2} arasında değişen 6 farklı çözücüyle yapılan şişme deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Polimerlerin gözlenen şişme değerleri, çözünürlük parametre teorisinin esasları ile açıklanabilmektedir. Benzer benzeri çözer teorisine göre bir çözeltide çapraz bağlı polimerin maksimum şişme gösterdiği çözücünün çözünürlük parametresi polimerin çözünürlük parametresi olarak kabul edilir [31].

Şekil 4.7'deki grafikten görüldüğü gibi n-metil-2-pirolidon tüm polimerler için maksimum dengede şişme derecesine sahiptir. Bu nedenle polimerlerin çözünürlük

parametresi bu çözücününki ile aynı kabul edilebilir; yani, polimerlerin çözünürlük parametresi $11.3 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak alınabilir. Çözücü olarak toluen kullanılarak (toluen için çözünürlük parametresi $8.9 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, molar hacmi $106.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$) hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.7 : PU filmlerin Q-çözünürlük parametreleri grafiği.

Çizelge 4.5 : Poliüretanların v_c ve M_c değerleri.

Kod	$v_c * 10^3 (\text{mol/cm}^3)$		$M_c (\text{g/mol})$	
	DMA	Flory-Rehner	DMA	Flory-Rehner
PU-1500-50	1.65	3.10	655	349
PU-1500-60	1.61	3.12	667	343
PU-1500-70 ^a	-	3.16	-	335
PU-3000-50	2.13	1.43	509	734
PU-3000-60	0.68	2.06	1574	520
PU-3000-70	0.24	2.23	4386	466
PU-8000-50	4.61	0.96	232	1109
PU-8000-60	2.53	1.12	421	953
PU-8000-70	1.43	1.40	736	752

a: 25 °C için DMA verisi elde edilememiştir (Şekil 4.5).

Aynı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak sentezlenen polimerlerde, HY/PEG oranı arttıkça v_c değeri artma ve M_c değeri azalma eğilimindedir. Bu HY'nin fonksiyonalitesinin 2'den büyük olması nedeniyle polimerin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasıyla açıklanabilir [74]. Çapraz bağ yoğunluğunun artması iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı azalmasına neden olur. Ayrıca, aynı

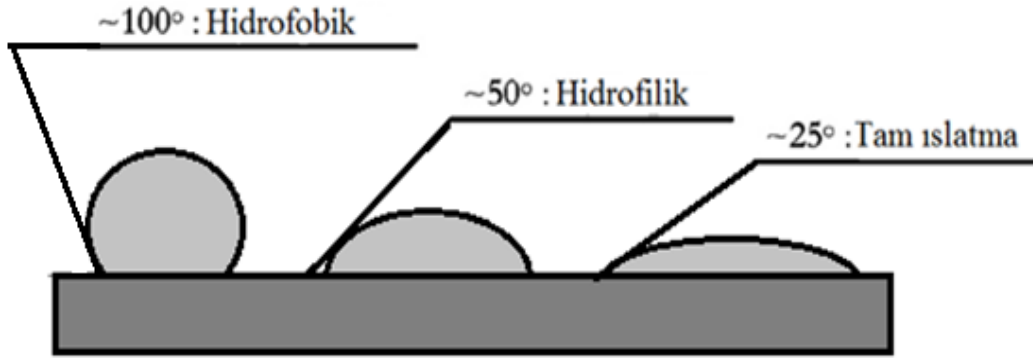
HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, uzun zincirli lineer yapıdaki PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça, v_c değerleri azalmakta ve M_c değerleri artmaktadır. Polimer yapısında PEG' un miktarının artması çapraz bağlar arasındaki yapının molekül ağırlığını arttırmaktadır.

DMA verilerinden hesaplanan v_c ve M_c değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Literatürde [74] belirtildiği gibi, bu yöntemle v_c hesaplanırken, fiziksel ve kimyasal çapraz bağların etkisi birlikte değerlendirildiğinden, Flory-Rehner eşitliğinden hesaplanan v_c değerlerine göre daha yüksek v_c 'lerin elde edilmesi beklenmektedir. Ayrıca, HY/PEG oranı azaldıkça, v_c 'nin de azalması beklenmektedir. Ancak, elde edilen veriler beklentilerin tersinedir. DMA verilerinden hesaplanan v_c değerleri, Flory-Rehner yöntemiyle hesaplanandan daha düşük çıkmakta ve polimer yapısında HY miktarı arttıkça, yani HY/PEG oranı arttıkça, çapraz bağ yoğunluğu azalmaktadır. Bu, hint yağında bulunan alkil gruplarının plastikleştirici özelliğinin, v_c ve M_c hesaplanmasında kullanılan E' değerinin düşürmesine neden olmasıyla açıklanabilir. Benzer veriler yağ temelli poliüretan çalışan Zlatanovic tarafından rapor edilmiş ve yukarıda bahsedilen açıklama yapılmıştır [75]. Bu sonuçlara göre, kauçuk elastik metodunun çalışmada sentezlenen polimerler için v_c ve M_c hesaplanmasında uygun olmadığı sonucuna varılabilir.

4.2.6 Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi

Yüzey temas açısı (θ) ölçümü, malzeme yüzeyinin hidrofilitesini belirtmek amacıyla polimerik biyomalzemelerde kullanılan yaygın test yöntemlerinden biridir. θ 'nın 100° 'den büyük olması yüzeyin hidrofobik olduğunu, 50° civarı olması yüzeyin hidrofilik olduğunu, 25° C'den küçük olması ise tam ıslatma durumunun söz konusu olduğunu gösterir (Şekil 4.8) [76]. Malzeme yüzeyinin hidrofil özelliği artarken yüzey temas açısı düşmekte, serbest yüzey enerjisi artmaktadır. Hazırlanan poliüretan filmlerin temas açıları Çizelge 4.6'de verilmiştir.

PEG'in hidrofilik karakterinden dolayı, HY/PEG oranı azaldıkça temas açısı düşmektedir. Bu durum, literatürde de belirtildiği gibi polimer zincirinde PEG bölgesi ile su molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşması ile açıklanabilir [31]. Benzer şekilde, HY/PEG oranı sabit kalıp PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında, polimer filmin temas açısı azalmaktadır.



Şekil 4.8 : Temas açısı şematik gösterimi [76].

Dört farklı sıvı için ölçülen temas açısı değerleri kullanılarak, Fowkes eşitliği ile hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri Çizelge 4.6'de verilmiştir. Yüzey serbest enerjisi değerleri literatüre uygun olarak temas açısı değerleri ile ters orantılıdır [77].

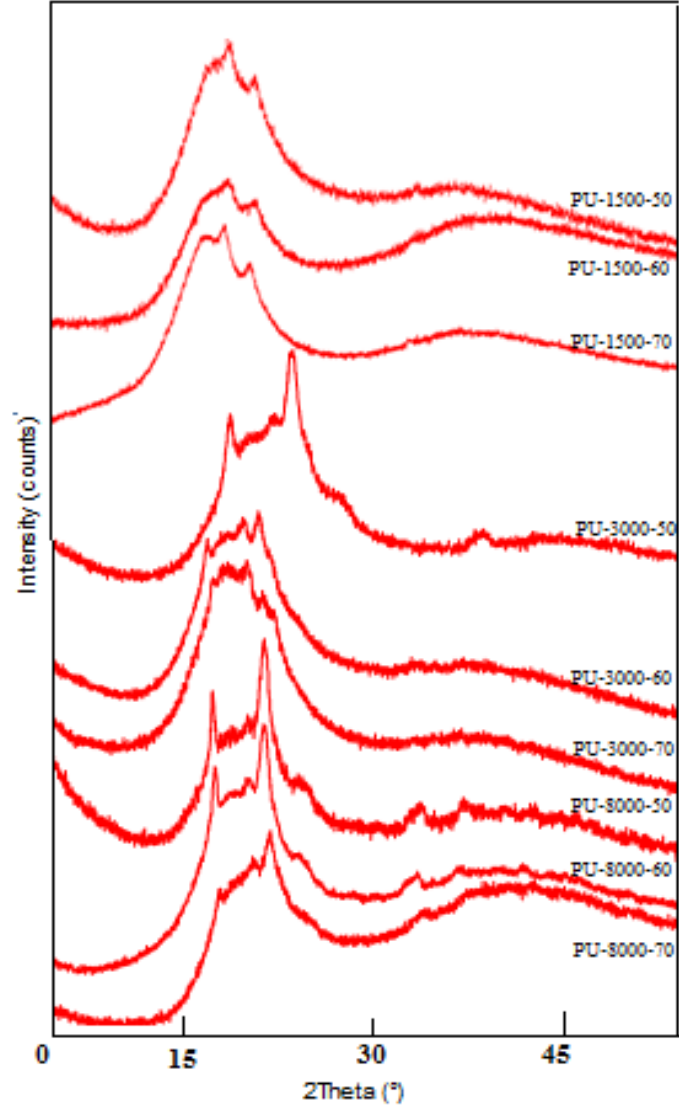
Çizelge 4.6 : Poliüretan filmlerin temas açısı ve yüzey serbest enerjisi değerleri.

Kod	Açı (°)	Yüzey serbest enerjisi (mN/m)
PU-1500-50	69.2 ± 1.5	41.1 ± 1.5
PU-1500-60	71.6 ± 1.0	39.4 ± 1.0
PU-1500-70	75.6 ± 1.6	36.6 ± 1.6
PU-3000-50	61.4 ± 1.2	49.4 ± 1.2
PU-3000-60	64.5 ± 1.7	45.8 ± 1.7
PU-3000-70	69.6 ± 1.6	37.7 ± 1.6
PU-8000-50	51.4 ± 1.6	56.3 ± 1.6
PU-8000-60	53.6 ± 1.2	52.2 ± 1.2
PU-8000-70	55.9 ± 1.3	51.3 ± 1.3

4.2.7 X-ışını kırınımı verileri

Sentezlenen numuneler için X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. $2\theta=18-23^\circ$ arasında keskin PEG kristal pikleri PU-3000-50 ve PU-8000-50 kodlu numuneler için görülmektedir. XRD verilerinden pik alan hesabı ile polimerlerin % kristaliniteleri hesaplanmıştır [67]. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de ve tüm numunelerin XRD desenleri Ek-D'de verilmiştir. Aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında % kristalinite de artmakta, aynı molekül ağırlığında PEG'den sentezlenen polimerlerde HY/PEG oranı arttırıldığında % kristalinite azalmaktadır.

Bunun sebebi, PEG'in kristalinitesinin yüksek olması ve PEG'in ortalama moleköl ağırlığının artmasıyla kristalinitenin artmasıdır.



Şekil 4.9 : Poliüretan filmlerin XRD grafiğı.

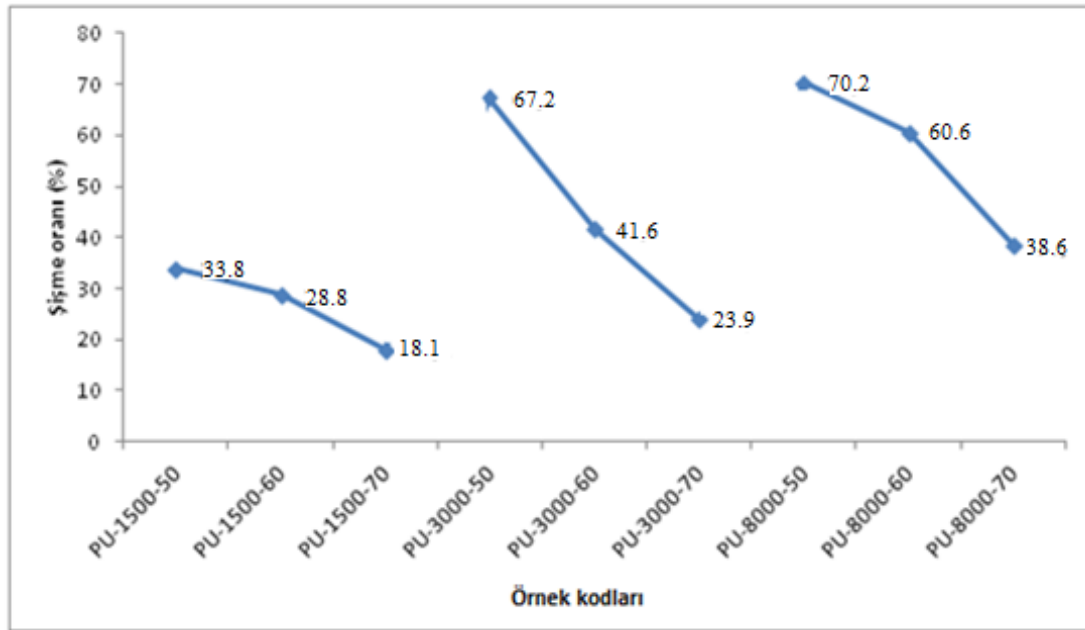
Çizelge 4.7 : Sentezlenen poliüretenların kristaliniteleri.

Kod	Kristalinite (%)
PU-1500-50	22.7
PU-1500-60	Amorf
PU-1500-70	Amorf
PU-3000-50	33.2
PU-3000-60	31.1
PU-3000-70	Amorf
PU-8000-50	37.0
PU-8000-60	35.9
PU-8000-70	33.1

4.2.8 Poliüretanların şişme davranışları

Poliüretan filmlerin şişme miktarları Şekil 4.10'da verilmiştir. HY/PEG oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu arttığından poliüretan filmlerin şişme oranı azalmıştır. Aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında şişme oranlarında da artış gözlemlenmektedir.

Yüksek şişme oranı polimerlerin biyolojik ortamlarda bozunmasını arttırmaktadır. Çünkü, yüksek su adsorpsiyonunun bozunma hızı üzerinde etkisi büyüktür [78]. Biyolojik ortamda vücut sıvıları ile temas halinde olacak polimerik biyomalzemelerin uzun ömürlü olması için şişme oranlarının yüksek olmaması istenmektedir. Ayrıca şişme oranı yüksek polimerler şiştiklerinde doku ve hücrelere zarar vermektedir. Bu nedenle, bu çalışmada PEG 8000 kullanılarak sentezlenen poliüretanlar, PU-3000-50 ve PU-3000-60 biyomedikal kullanımlar için önerilmemektedir.



Şekil 4.10 : Poliüretan filmlerin şişme oranları.

4.2.9 Poliüretanların jel içeriği

Üretilen tüm poliüretan filmlerin jel içerikleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Poliüretan filmlerin yapısındaki HY/PEG oranı azaldıkça ve PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça jel içeriği azalmaktadır. Bu da çapraz bağ yoğunluğunun, HY/PEG oranının azalması ve PEG'in molekül ağırlığının artmasıyla azaldığını göstermektedir. Bu

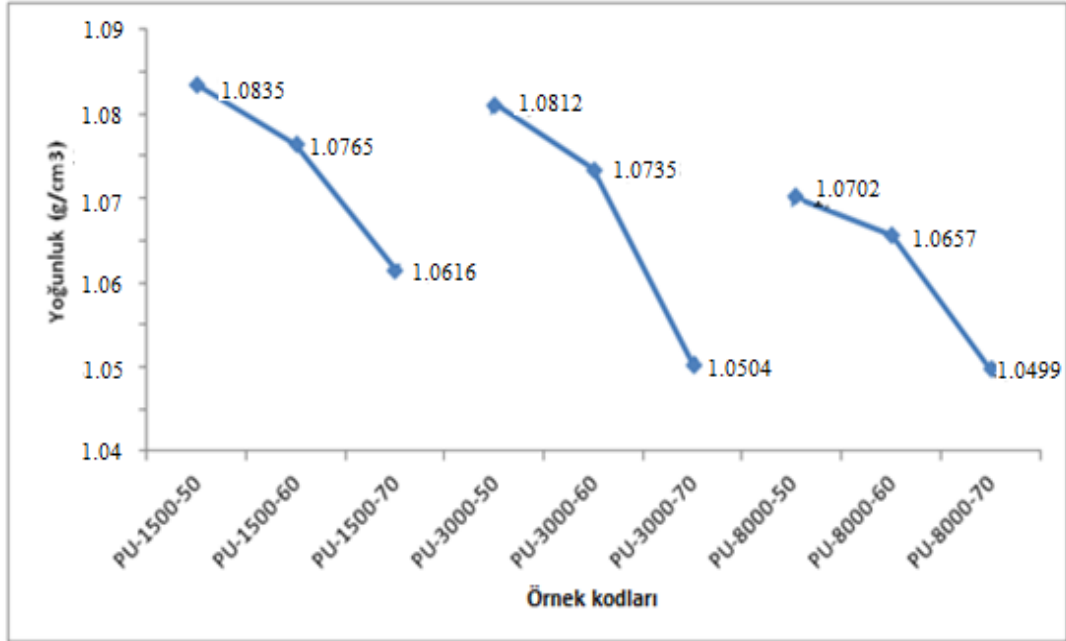
sonuçlar Flory-Rehner yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu sonuçlarıyla uygunluk göstermektedir.

Çizelge 4.8 : Sentezlenen poliüretenların jel içerikleri.

Kod	Jel içeriği (%)
PU-1500-50	89.7
PU-1500-60	92.6
PU-1500-70	95.8
PU-3000-50	82.3
PU-3000-60	78.1
PU-3000-70	93.9
PU-8000-50	68.9
PU-8000-60	69.2
PU-8000-70	70.9

4.2.10 Poliüretenların yoğunlukları

Poliüretenların yoğunlukları Şekil 4.11’de verilmektedir. Polimer yapısındaki HY/PEG oranı artarken poliüretenların yoğunluğu azalmaktadır. Aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG’in molekül ağırlığının artması polimerin yoğunluğunu azalmaktadır. Bu sonuç HY ve PEG monomerlerinin yoğunluk farklarıyla açıklanabilir. HY’nın yoğunluğu 0.96 g/cm^3 , PEG 1500’ün 1.23 g/cm^3 , PEG 3000’in 1.21 g/cm^3 ve PEG 8000’in yoğunluğu 1.16 g/cm^3 ’dür.



Şekil 4.11 : PU filmlerin yoğunlukları grafiği.

4.2.11 Poliüretanların şekil hafıza özellikleri

Polimerlerin şekil hafıza özellikleri iki ayrı kategoride incelenmiştir. Bunlar; a) polimerin yapısının (çapraz bağ yoğunluğu, iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı) ve b) programlama kademesindeki soğutma hızının şekil hafıza performansına etkisinin araştırılmasıdır.

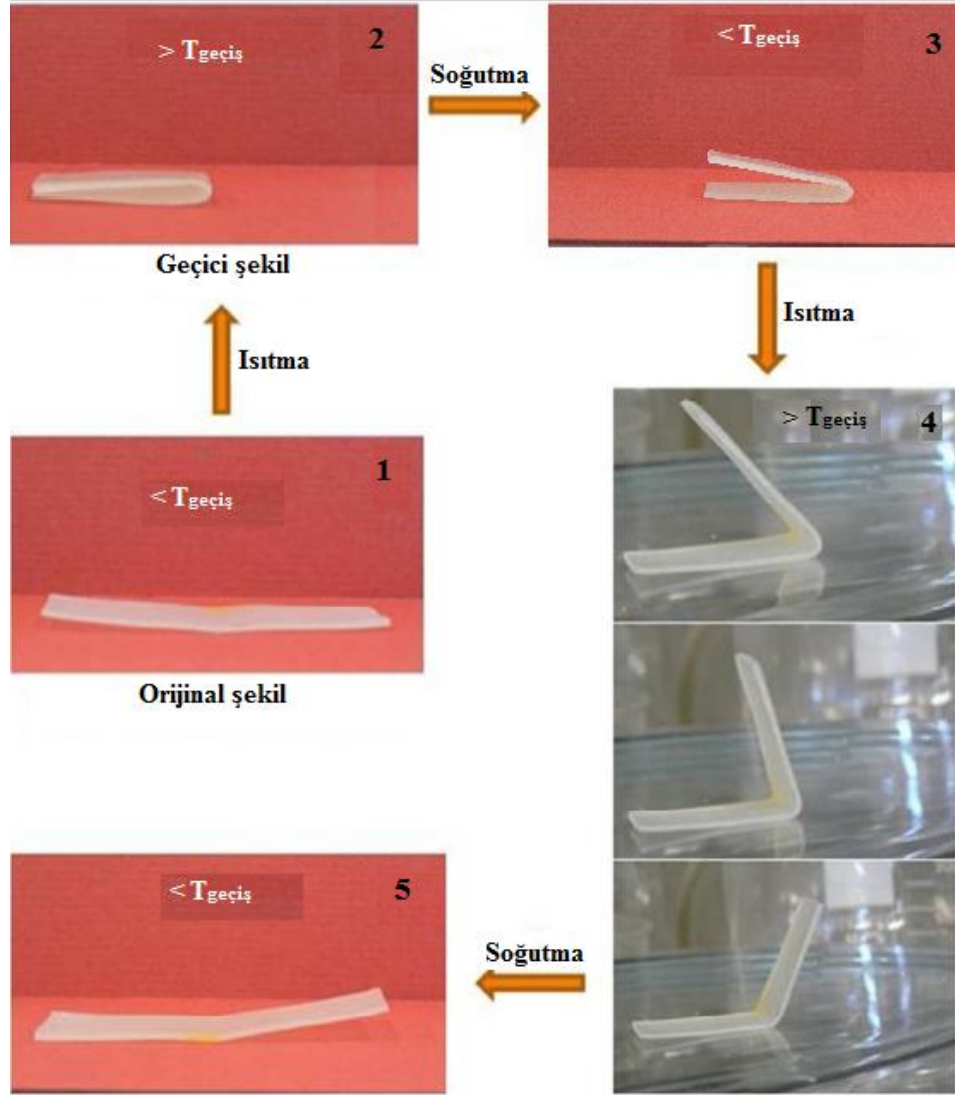
4.2.11.1 Polimer yapısının şekil hafıza performansına etkisi

Şekil hafıza özelliği ilk olarak PEG 3000 kullanılarak sentezlenen hint yağı temelli poliüretanlarda incelenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun şekil hafıza özelliği üzerine etkili olduğu bilindiği için farklı HY/PEG oranlarında poliüretan filmler hazırlanmıştır. HY/PEG oranı 50/50, 60/40, 70/30, 90/10 ve 100/0 olan filmler hazırlanmış, ancak bunlardan sadece HY/PEG oranı 50/50, 60/40 ve 70/30 olanları şekil hafıza özelliği göstermişlerdir. HY/PEG oranı 40/60-0/100 arasındaki poliüretan filmler, düşük mekanik özellikleri nedeniyle testlerde kullanılamamıştır. Şekil hafıza özelliğine polimerlerin yumuşak bölgesinin uzunluğunun etkisini incelemek için PEG 1500 ve PEG 8000 kullanılarak da HY/PEG oranı 50/50-70/30 olan poliüretan filmler sentezlenmiş ve şekil hafıza özellikleri belirlenmiştir.

Şekil hafıza özelliğini belirlemek için kullanılan bükülme testinin aşamaları PU-3000-50 kodlu poliüretan numunesi için Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bükülme testinde; (1) $T_{geçiş}$ altındaki bir sıcaklıkta poliüretan orijinal şeklindedir, (2) $T_{geçiş}$ üzerine ısıtılır, bu sıcaklıkta kuvvet uygulanarak deforme edilir ve geçici şekli verilir, (3) $T_{geçiş}$ altına soğutulur geçici şeklinin sabitlenmesi sağlanır ve üzerindeki kuvvet kaldırılır. (4) deforme edilmiş poliüretan tekrar $T_{geçiş}$ üzerine ısıtılır ve orijinal şekline dönmesi beklenir, ve (5) orijinal şekline dönmüş olan poliüretan tekrar $T_{geçiş}$ altına soğutulur.

Yumuşak bölge uzunluğunun, sert bölge içeriğinin, kristalinitenin, geçiş sıcaklığının ve çapraz bağ yoğunluğunun şekil hafıza özelliğini etkilediği bilinmektedir [60, 79]. Genel olarak, bu parametrelerin etkilerini göstermek için her seferde sadece bir parametrenin değiştiği bir seri çalışma yapılır. Ancak bu çalışmada, polimerin yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriğinin değiştirilmesi ile kristalinite, geçiş sıcaklığı, çapraz bağ yoğunluğu vb. parametreler de kendiliğinden değiştiğinden, bu parametreleri ayarlamak için ayrıca sentezler yapılamamıştır. Çalışmada, şekil hafıza özelliğini etkileyen parametreler incelenirken, öncelikli olarak yumuşak bölge

uzunluğu sabit tutulmuş ve sert bölge içeriği değiştirilmiştir. Diğer bir deyişle, aynı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak, HY/PEG oranları değiştirilmiştir.



Şekil 4.12 : Şekil hafıza özelliğinin aşamaları.

Sentezlenen polimerlerin şekil hafıza özelliğini ifade etmek için hesaplanan şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) oranları ve Çizelge 4.9'de verilmiştir. Çizelgede, programlama kademesinde uygulanan iki farklı soğutma hızında elde edilen veriler verilmiştir. Bu bölümde sadece polimer yapısıyla şekil hafıza performansı arasındaki ilişkiler tartışılmıştır. Soğutma hızlarının performansa etkisi bir sonraki bölümde tartışılacaktır. Şekil hafıza testleri her örnek için 6 kere tekrarlanıp R_f ve R_r değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Çizelgede yer alan sert bölge içeriği Eşitlik 4.1'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. 4.1 numaralı eşitlikte W , alt indis olarak gösterilen malzemenin gram

cinsinden ağırlığını ifade etmektedir. Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi, aynı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak sentezlenen polimerler için sert bölge içeriği arttıkça, hem R_f hem de R_r azalmaktadır. Şekil kararlılığının artmasındaki sebep, sert bölge içeriğinin artmasıyla kristalinitenin düşmesidir. Şekil hatırlama parametresinde ise, beklenenin tersine sonuçlar elde edilmiştir. Sert bölge içeriğinin artmasıyla R_r 'nin artması beklenirken azalmıştır. Sert bölge içeriği HY/PEG oranının artması, dolayısıyla HDI miktarının artması nedeniyle artmıştır. HY/PEG oranının artması birim hacimde bulunan HY miktarının artması anlamına gelir. HY miktarının artması, birim hacimdeki serbest alkil gruplarının da artmasına neden olur. Bu da alkil gruplarının plastikleştirici etkisinin artmasına ve dolayısıyla R_r azalmasına neden olmaktadır.

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

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

Kod	Sert bölge içeriği (%)	Şekil Kararlılığı (R_f) (%)		Şekil Hatırlama (R_r) (%)	
		$\Delta T=40^\circ\text{C}$	$\Delta T=60^\circ\text{C}$	$\Delta T=40^\circ\text{C}$	$\Delta T=60^\circ\text{C}$
PU-1500-50	65.4	83.1 ± 0.5	89.8 ± 1.5	94.1 ± 0.1	96.7 ± 0.8
PU-1500-60	72.9	76.0 ± 1.1	81.3 ± 0.4	93.1 ± 0.7	94.1 ± 1.0
PU-1500-70	80.1	50.1 ± 1.3	61.1 ± 0.5	82.0 ± 0.3	88.7 ± 2.0
PU-3000-50	63.6	90.6 ± 1.2	92.3 ± 1.1	93.9 ± 0.4	96.3 ± 0.8
PU-3000-60	71.9	66.8 ± 2.1	68.4 ± 2.5	88.3 ± 0.6	91.8 ± 0.2
PU-3000-70	79.6	47.8 ± 1.6	57.4 ± 0.9	84.1 ± 0.8	88.6 ± 1.1
PU-8000-50	62.4	94.5 ± 0.7	97.7 ± 1.9	92.6 ± 0.3	94.0 ± 0.6
PU-8000-60	71.1	90.1 ± 0.5	93.4 ± 1.1	91.6 ± 0.6	92.0 ± 2.4
PU-8000-70	79.2	71.7 ± 2.7	84.5 ± 2.6	87.6 ± 2.4	91.7 ± 1.0

Daha önce bahsedildiği gibi, aynı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak, HY/PEG oranının şekil hafıza özelliğine etkisi incelendikten sonra, bir diğer parametre olan yumuşak bölge uzunluğunun şekil hafıza özelliğine etkisini incelemek için HY/PEG oranları sabit tutularak, sentezde kullanılan PEG'lerin ortalama molekül ağırlıkları değiştirilmiştir. Ancak, ağırlıkça aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in molekül ağırlığının artması sonucu sert bölge

içeriği bir miktar değişmiştir. Fakat bu değerler $\% \pm 1.5$ olduğu için sert bölge içerikleri PU-1500-50, PU-3000-50 ve PU-8000-50 için ortalama $\%79$, PU-1500-60, PU-3000-60 ve PU-8000-60 için $\%71$ ve PU-1500-70, PU-3000-70 ve PU-8000-70 için $\%64$ olarak kabul edilmiş ve böylece PEG'in ortalama molekül ağırlığının şekil hafıza özelliği üzerine etkileri yorumlanmıştır. Çalışmada, PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasının R_f 'in artmasına, R_r 'in ise azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [69, 80, 81]. Bunun sebebi olarak, şekil kararlılığında, yumuşak bölge uzunluğu arttıkça, programlama prosesindeki enerji absorblanmasının artması; şekil hatırlamasında ise PEG zinciri uzadıkça, üretan gruplarının kendi arasında hidrojen bağı yapmasının zorlaşması söylenebilir.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, en yüksek R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin PU-8000-50, PU-8000-60 ve PU-3000-50 olduğu görülmektedir. Bu üç numunenin ortak özelliği kristalinitelerinin yüksek, sert bölge içeriklerinin ve çapraz bağ yoğunluklarının düşük olmasıdır. Bunun yanı sıra, ortalama olarak en düşük R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin PU-1500-70 ve PU-3000-70 kodlu numunelerin olduğu görülmektedir. Bu iki numunenin ortak özelliği ise, ikisinin de amorf yapıda olması ve göreceli olarak yüksek oranda HY içermesidir. Parametrelerin şekil hafıza özelliğine etkilerinin tam olarak belirlenebilmesi için matematiksel bir ifade ile bu etkilerin doğrulanması gereklidir. Ancak literatürde, matematiksel bir ifade kullanmadan, sadece deneysel verileri yorumlayarak Chen vça poli(1,6-hekzilen adipat)diol kullanarak sentezledikleri poliüretan numuneleri için yüksek kristalinitenin R_f ve R_r parametrelerini arttırdığını belirlemişlerdir [69]. Ayrıca, Lee vça da polioksiterametilen glikol ile sentezlemiş oldukları poliüretan numunelerinde de sert bölge içeriğinin şekil hafıza özelliğine yumuşak bölge uzunluğuna kıyasla daha çok etki ettiğini belirlemişler ve çapraz bağ yoğunluklarının düşük olmasının R_f ve R_r parametrelerini arttırdığını raporlamışlardır [79].

Şekil hafıza özelliği kullanılacak poliüretanlarda, numunenin tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla her bir numune art arda 6 kere bükülme testine tabii tutulmuş ve şekil hafıza özelliği parametrelerinde en fazla $\%2$ 'lik bir düşüş belirlenmiştir. Bu performans düşüşü kabul edilebilir sınırlar içerisinde.

4.2.11.2 Programlama kademesindeki soğutma hızının polimerin şekil hafıza performansına etkisi

Teorik kısımda bahsedildiği gibi, bir polimerin şekil hafıza özelliği termomekanik bir döngüyle kontrol edilebilir. Bu döngünün kademeleri; (1) polimeri geçiş sıcaklığının üzerine ısıtma, (2) programlama kademesi olarak bilinen aşamada polimeri geçiş sıcaklığı altına soğutma ve (3) geri dönüşüm kademesi olarak bilinen aşamada polimeri geçiş sıcaklığının üzerine ısıtma şeklindedir. Programlama kademesinde uygulanan soğutma hızının şekil hafıza özelliğini etkileyen parametrelerden biri olduğu bilinmektedir [82]. Bu parametrenin etkisini belirleyebilmek amacıyla polimer filmler iki farklı soğutma hızında geçici şekillerine sabitlenmişlerdir. Polimer örnekleri yük altında 65 °C'den 25 °C'ye ($\Delta T = 40$ °C) ve 65 °C'den 5 °C'ye ($\Delta T = 60$ °C) 5 dakikada indirilmiş soğutulmuşlardır. İki farklı hızda geçici şekilleri verilen polimer filmlerin şekil kararlılığı ve şekil hatırlaması değerleri Çizelge 4.8'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yüksek soğutma hızında ($\Delta T = 60$ °C) hazırlanan örneklerin şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları daha yüksektir. Bunun nedeni, yüksek soğutma hızlarında polimer zincirinin oryantasyonunun daha hızlı olması nedeniyle, daha yüksek kristaliniteye sahip olması olabilir. Elde edilen sonuçlara göre, polimerleri şekil hafıza performanslarını programlama kademesinde yüksek soğutma hızıyla arttırılabildiği için ileriki uygulamalarda yüksek soğutma hızları önerilmektedir.

Hem sert bölge içeriği hem de PEG'in molekül ağırlığına bağlı olarak yumuşak bölge uzunluğunun şekil hafıza özelliği üzerine etkili olduğu görülmüştür. Bu parametrelerden hint yağı temelli poliüretanlar için hangisinin daha etkili olduğunu belirlemek amacıyla regresyon analizi yapılmıştır. Böylece, şekil hafıza özelliği parametreleri olan şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriği ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmada $y = a * X + b * Y + c * X * Y$, $y = a + b * X + c * Y + d * X * Y$ ve $y = a + b * X + c * Y + d * X * Y + e * X^2$ tipindeki denklemlerin deneysel verilere uygunluğu incelenmiş, değerlendirme korelasyon katsayısı (r^2) değerlerine göre yapılmıştır. Buna göre en yüksek uygunluk Eşitlik (4.2)'de verilen denklemle elde edilmiştir.

$$\text{Şekil Hafıza Özelliği Parametresi} = a + b * X + c * Y + d * X * Y + e * X^2 \quad (4.2)$$

Eşitlikte X, yumuşak bölge uzunluğunu; Y, sert bölge içeriğini ifade etmektedir. Bu eşitlikte şekil kararlılığı oranı için a, b, c, d, e ve korelasyon katsayıları sırasıyla

257.9, $-2.1 \cdot 10^{-2}$, -2.38, $-1.8 \cdot 10^{-4}$, $-1.1 \cdot 10^{-6}$ ve 0.952 şeklinde, şekil hatırlama oranı için ise, 139.4, $-5.4 \cdot 10^{-3}$, -0.62, $-5.7 \cdot 10^{-5}$, $-1.2 \cdot 10^{-7}$ ve 0.959 şeklinde bulunmuştur. Bu sonuçlara göre şekil hafıza özelliğini belirleyen hem şekil kararlılığı hem de şekil hatırlama parametrelerinde sert bölge içeriğinin etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür. Ancak, kesin bir yargıya varmak için, daha detaylı çalışma yapılması gerekmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, petrol kökenli kaynaklara alternatif olarak, yenilenebilir ve bitkisel bir kaynak olan hint yağı (HY) kullanılarak poliüretan filmler sentezlenmiştir. HY'nin yanı sıra poliol bileşeni olarak polietilen glikol (PEG) kullanılarak, tek adımlı kütle polimerizasyonu ile alifatik diizosiyanat olan hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve difonksiyonel zincir uzatıcı olarak bütandiol (BDO) kullanılarak, çözücü ve katalizör kullanılmaksızın medikal saflıkta filmler sentezlenmiştir.

TGA verilerinden, polimer yapısındaki PEG miktarı azalıp HY miktarı artarken ilk bozunma sıcaklıklarının arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, HY kaynaklı ester grupların yüksek sıcaklıkta nispeten kararlı bir yapı sağlamasıdır.

DMA verilerinden, sentezlenen polimerlerde HY/PEG oranındaki azalışın poliüretan filmlerin sertliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. PU filmlerinin içerdiği HY miktarı arttıkça genellikle malzeme daha elastik hale gelmektedir. Bu sonuçtan malzemenin darbe dayanımının arttığı söylenebilir. Bu özellik HY'nin yapısındaki uzun alkil zincirlerinin polimer zincirine kazandırdığı elastik özellikten kaynaklanmaktadır. PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasıyla T_g değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Aynı molekül ağırlıklı PEG'den sentezlenen polimerlerde, HY/PEG oranının polimerin T_g değerine etkisi belirlenememiştir. Özetle, polimer sentezinde kullanılan PEG'in ortalama molekül ağırlığının artması polimerin T_g 'sini arttırdığı ve HY/PEG oranının artmasının zincir hareketliliğini arttırdığı sonucuna varılabilir. Genellikle bir polimerde zincir hareketliliğinin artması T_g 'nin azalmasına neden olur. Ancak HY'nin yapısının özelliğinden dolayı iki zıt etki birlikte ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen poliüretanlarda çapraz bağlanma nedeniyle zincir hareketliliği azalırken, alkil grupları zincir hareketliliğini arttırmaktadır.

DSC sonuçlarından, HY/PEG oranı sabit olarak sentezlenen polimerlerde PEG'in ortalama molekül ağırlığının artmasının T_m 'de artışa neden olduğu belirlenmiştir. PEG'in ortalama molekül ağırlığı sabit iken HY/PEG oranı arttırıldığında ise PEG 1500 ve 3000 temelli polimerler için erime sıcaklığının azaldığı saptanmıştır. PEG 8000 temelli polimerlerde T_m değerleri birbirine yakındır.

Sentezlenen polimerler içerisinde PEG 8000 temelli PU'lar için belirli bir sistematığın bulunmama sebebi olarak, ürean gruplarının, uzun yumuşak bölge içerisinde daha küçük kalması ve sert bölge içerisinde faz ayırımının artması olarak açıklanabilir. Bir yandan, yumuşak bölgenin kristalinitesinin daha yüksek olması, kristal kümeleşmelerinin daha hızlı olmasına neden olurken, diğer yandan daha uzun yumuşak bölgeler, birbirinden ayrık kristalleşmelere sebep olacak ancak, bu bölgeler üreanlar arasındaki hidrojen bağlarına engel olup sert bölgenin yeteneklerini engelleyecektir. Bu iki sebepten dolayı, poliüreanların kimyasal yapısıyla ilişkilendirilecek düzgün bir değişim belirlenememektedir.

Çapraz bağ yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlanmanın etkisini inceleyebilmek için iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Polimer yapısındaki şişme miktarlarının belirlenerek kimyasal çapraz bağlanmanın etkisinin dikkate alındığı Flory-Rehner yöntemi ile hesaplamalar yapıldığında, aynı molekül ağırlığına sahip PEG kullanıldığında, HY/PEG oranı arttıkça v_c değerinin arttığı ve M_c değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, HY'nin fonksiyonalitesinin 2'den büyük olması nedeniyle polimerin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttıkça, v_c değerleri azalmakta ve M_c değerleri artmaktadır. Bunun nedeni PEG'in uzun zincirli lineer yapısıdır. v_c ve M_c hesaplanmalarında ikinci yöntem olan kauçuk elastik metotunda, HY/PEG oranı azaldıkça, v_c 'nin de azalması beklenmektedir. Ancak elde edilen veriler beklentiye ters düşmektedir. Bu durum, hint yağında bulunan alkil gruplarının plastikleştirici etkisi nedeniyle v_c ve M_c hesaplanmasında kullanılan E' değerini düşürmesiyle açıklanabilir. Bu nedenle, kauçuk elastik metodunun HY kullanılarak sentezlenen polimerlerde v_c ve M_c hesabı için uygun olmadığı sonucuna varılabilir.

HY/PEG oranı yüksek, yani çapraz bağ yoğunluğu düşük olan polimerlerin daha az şiştiği görülmektedir. Aynı zamanda poliürean filmlerin HY miktarı arttıkça jel içeriği de artmaktadır.

PEG'in hidrofilik karakterinden dolayı, HY/PEG oranı azaldıkça yüzey temas açısı düşmektedir. Bu durum PEG yapısı ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları

oluşumundan kaynaklanmaktadır. HY/PEG oranı sabit kalıp PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında, yüzey temas açısı azalmaktadır. Bu durum, PEG zincirinin uzaması sonucu su molekülleriyle daha fazla hidrojen bağı yapmasıyla açıklanabilir. Malzeme yüzeyinin hidrofil özelliği artarken yüzey temas açısı düşmekte, serbest yüzey enerjisi artmaktadır.

HY/PEG oranı artarken poliüretanların yoğunluğu düşmektedir. Aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in molekül ağırlığı arttıkça polimerlerin yoğunlukları azalmaktadır.

XRD sonuçları ile poliüretan yapıların kristaliniteleri hakkında bilgi edinilmiştir. Aynı HY/PEG oranında sentezlenen polimerlerde, PEG'in ortalama molekül ağırlığı arttırıldığında % kristalinite de artmakta, aynı molekül ağırlığında PEG'den sentezlenen polimerlerde HY/PEG oranı arttırıldığında % kristalinite azalmaktadır. Bunun sebebi, PEG'in kristalinitesinin yüksek olması ve PEG'in ortalama molekül ağırlığının veya miktarının artmasıyla polimerin kristalinitesinin artmasıdır.

Şekil hafıza özelliklerinin incelenmesi çalışmalarında, literatürde yapılmış çalışmalardan farklı olarak polimerlerin, şekil hafıza performansına etki eden iki farklı parametre incelenmiştir. Bu parametrelerden ilki, polimerin yapısal özelliklerinden olan yumuşak bölge uzunluğu ve sert bölge içeriği, ikincisi ise programlama evresindeki soğutma hızıdır. Polimerlerin şekil hafıza özelliklerini belirlemek için, şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) oranları bükülme testinden elde edilen açı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışmada polimerin sert bölge içeriği arttırıldıkça şekil hafıza özelliğinin daha kötü olduğu belirlenmiştir. Aynı HY/PEG oranına sahip poliüretanlarda PEG ortalama molekül ağırlığının artmasının R_f 'in artmasına, R_r 'in azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Sentezlenmiş tüm poliüretanlar için elde edilen şekil hafıza özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, en yüksek R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin kristalinitelerinin yüksek, sert bölge içeriklerinin ve çapraz bağ yoğunluklarının düşük olduğu, buna karşılık en düşük R_f ve R_r değeri gösteren numunelerin amorf yapı gösterdiği ve bünyesinde HY/PEG oranlarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Şekil hafıza performansını etkileyen diğer bir parametre olan, programlama evresindeki soğutma hızının etkisi incelendiğinde, yüksek soğutma hızında ($\Delta T = 60$ °C) hazırlanan örneklerin şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranlarının daha yüksek

olduğu görülür. Bunun nedeni, yüksek soğutma hızlarında polimer zincirinin oryantasyonunun daha hızlı olması nedeniyle, daha yüksek kristaliniteye sahip olması olabilir.

Sonuç olarak, hint yağı esaslı poliüretanların şekil hafıza ve diğer özellikleri toplu değerlendirilse, T_m değerinin vücut sıcaklığı ile uygunluğunun yanı sıra hem şekil kararlılığı oranı olarak hem de şekil hatırlama oranı yüksek olan PU-1500-50 ve PU-3000-50 kodlu numunenin medikal uygulamalarda kullanılması uygun olacağı sonucuna varılabilir. Ancak yüksek şişme oranı polimerlerin biyolojik ortamlarda bozunmasını arttıracığından dolayı şişmenin çok istenmediği durumlarda PU-1500-50 kodlu numune tercih edilmelidir. İleriki çalışmalarda, soğutma hızının etkisini daha detaylı araştırmak ve biyolojik ortamda şekil hafıza özelliğinin değişip değişmeyeceğini belirlemek için deneysel çalışmalar yapılmalıdır. Bunun dışında, sayısal analizin geliştirilmesi sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Lendlein A. & Behl M. (2007). Shape-memory polymers. *Materials today*, **10**, 20-28.
- [2] Hiltz J.A. (2002). Shape Memory Polymer, Teknik Momerandum, Kanada.
- [3] Chun, B. C., Cho, T. K., Chong, M. H. & Chung, Y. C. (2007). Structure–property relationship of shape memory polyurethane cross-linked by a polyethyleneglycol spacer between polyurethane chains. *J Mater Sci.*, **42**, 9045–9056.
- [4] Pulat, M. (1990). *Poliüretan Membranların Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Biyolojik Uyuşabilirliklerinin İncelenmesi* (Doktora tezi, Marmara Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- [5] Aksoy, A.E., Hasırcı V. & Hasırcı N. (2008). Surface Modification of Polyurethanes with Covalent Immobilization of Heparin. *Macromol. Symp.*, **269**, 145-153.
- [6] Mutlu, M. & Meier, M. A. R. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **112**, 10-30.
- [7] Yeganeh, H. & Talemi P.H. (2007). Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on cator oil and poly (ethylene glycol). *Science Direct.*, **92**, 480–489.
- [8] 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.
- [9] Culshaw B. (1996). *Smart Structures and Materails*. Boston, ABD: Artech House.
- [10] Vernon, L. B. & Vernon, H. M. (1941). Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins. *United Kingdom Patent*, No: 2234993, erişim tarihi: 4.5.2010.
- [11] Lendlein A. & Kelch S. (2002). Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*, **41**, 2034-2057.
- [12] Rousseau I. A. (2008). Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress Toward Overcoming SMP's Limitations. *Polymer Engineering and Science*, **48**, 2075-2089.
- [13] Liu G., Guan C., Xia, H. Guo, F., Ding, X. & Peng, Y. (2006). Novel Shape Memory Polymer Based on Hydrogen Bonding. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1100-1104.
- [14] Hu J. (2007). *Shape memory polymers and textiles*, İngiltere: CRC Press.
- [15] Ping, P., Wang, W., Chen, X. & Jing, X. (2005). Poly(ϵ -caprolactone) Polyurethane and Its Shape-Memory Property. *Biomacromolecules*, **6**, 587-592.

- [16] Filip, P. & Mazanec, K. (1996). The two way memory effect in TiNi alloys. *Scripta Materialia*, **35**, 349-354.
- [17] Mather, P. T. & Qin, H. (2006). Crosslinked Liquid Crystalline Polymers and Articles Exhibiting Unusual Shape Memory Effects, *World Pat.*, No: US29351-2006086011 erişim tarihi: 4.5.2010.
- [18] Bellin, I., Kelch, S., Langer, R. & Lendlein, A. (2006). Polymeric triple-shape materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 18043-18047.
- [19] Xie, T., Xiao, X. & Cheng, Y. T. (2009). Revealing Triple-Shape Memory Effect by Polymer Bilayers. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1823–1827.
- [20] Lendlein A. & Kelch S. (2002). Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*, **41**, 2034-2057.
- [21] Siskind, R. D. (2007). Model Development for Shape Memory Polymers, (Doktora tezi, North Carolina State University, Raleigh, NC).
- [22] Tobushi, H., Okumura, K., Endo, M. & Hayashi, S. (2001). Thermomechanical Properties of Polyurethane-Shape Memory Polymer Foam. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **10**, 283-287.
- [23] Takashi, T, Hayashi, N. & Hayashi, S. (1996). Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers. *J. Appl. Polym. Sci*, **60**, 1061-1069.
- [24] Kim, B. K., Shin, Y. J., Cho, S. M. & Jeong, H. M. (2000). Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: The effect of block length and content. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys*, **38**, 2652-2657.
- [25] Yang, J. H., Chun, B. C., Chung, Y. C. & Cho, J. H. (2003). Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment. *Polymer*, **44**, 3251-3258.
- [26] Li, F. K. & Larock, R. C. (2000). New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Polymers. V. Shape Memory Effec. *J. Appl. Polym. Sci*, **84**, 1533-1543.
- [27] Lin, J. R. & Chen, L. W. (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes I. Influence of the hard-segment content. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1563-1574.
- [28] Lin, J. R. & Chen, L. W. (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes II. Influence of soft-segment molecular weight. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1575-1586.
- [29] Luo, X., Zhang, X., Wang, M., Ma, D., Xu, M. & Li, F. (1997). Thermally stimulated shape-memory behavior of ethylene oxide-ethylene terephthalate segmented copolymer. *J. Appl. Polym. Sci*, **64**, 2433-2440.
- [30] Lamba, N. M. K., Woodhouse, K. A. & Cooper, S. L. (1998). *Polyurethanes in Biomedical Applications*. İngiltere: CRC Press.

- [31] **Mutlu, H. B.** (2008). Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, (Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- [32] **Chun, B. C., Cha, S. H., Chung, Y. C. & Cho, J. W.** (2002). Enhanced dynamic mechanical and shape-memory properties of a poly(ethylene terephthalate)–poly(ethylene glycol) copolymer crosslinked by maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 27-37.
- [33] **Hu, J., Yang, Z., Yeung, L., Ji, F. & Liu, Y.** (2005). Crosslinked polyurethanes with shape memory properties. *Polymer International*, **54**, 854-859.
- [34] **Zhuohong, Y., Jinlian, H., Yequi, L. & Lapyan, Y.** (2006). The study of crosslinked shape memory polyurethanes. *Mater Chem Phys.*, **98**, 368-372.
- [35] **Ferguson J. & Petrovic, Z.** (1976). Thermal Stability of Segmented Polyurethanes. *European Polymer Journal*, **12**, 177-181.
- [36] **Cao, Q., Chen, S., Hu, J. & Liu, P.** (2007). Study on the Liquefied-MDI-Based Shape Memory Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*. **106**, 993–1000.
- [37] **Lee, B. S., Chun, B. C., Chung, Y. C., Sul, K. I. & Cho, J. W.** (2001). Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules*, **34**, 6431-6437.
- [38] **Weibel, D. E., Vilani, C., Habert, A. C. & Achete, C. A.** (2007). Surface Modification of Polyurethane Membranes Using Acrylic Acid Vapour Plasma and its Effects on the Pervaporation Processes. *Journal of Membrane Science.*, **293**, 124–132.
- [39] **Özdemir, Y.** (2001). Surface Modification and Biocompatibility Studies of Polyurethane Membranes, (Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara).
- [40] **Baer G., Wilson T. S., Matthews, D. L. & Maitland, D. J.** (2006). Shape Memory Behaviour of Thermally Stimulated Polyurethane for Medical Applications. *Applied Polymer Sci.*, **103**, 3882-3892.
- [41] **Sokolowski, W.** (2005). Medical Applications of Shape Memory Polymers, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, USA. Alındığı adres: <http://trsnew.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/39639/1/05-0564.pdf>
- [42] **Lendlein A. & Langer R.** (2002). Biodegradable, Elastic Shape Memory Polymers for Potential Biomedical Applications. *Science*, **296**, 1673-1676.
- [43] **Goraltchouk, A., Lai, J. & Herrmann, R. A.** (2011). Shape-Memory Self-Retaining Sutures, Methods of Manufacture and Methods of Use. *United States Patent*, No: 20110125188 erişim tarihi: 07.09.2011.
- [44] **Lilley, S.** (2011). How to Use Memory Foam Earplugs, Alındığı tarih: 02.10.2011, adres: http://www.ehow.com/how_8164358_use-memory-foam-earplugs.html

- [45] Takashi, T., Hayashi, N. & Hayashi, S. (1996). Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers. *J. Appl Polym Sci.*, **60**, 1061-1069.
- [46] Shirai, Y. & Hayashi, S. (1988). Development of polymeric shape memory materials. *Mitsubishi Tech Bull.*, **184**, 1-6.
- [47] Lin, J. R. & Chen, L. W. (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. I. Influence of the hard-segment content. *J. Appl Polym Sci.*, **69**, 1563-1574.
- [48] Lin, J. R. & Chen, L. W. (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. II. Influence of the hard-segment content. *J. Appl Polym Sci.*, **69**, 1575-1586.
- [49] Kim, B. K., Xu, M. & Lee, S. Y. (1996). Polyurethanes having shape memory effects. *Polymer*, **37**, 5781-5793.
- [50] Lin, J. R. & Chen, L. W. (1999). Shape-Memorized Crosslinked Ester-Type Polyurethane and Its Mechanical Viscoelastic Model. *J. Appl Polym Sci.*, **73**, 1305-1319.
- [51] Hu, J. L., Ji, F. L. & Wong, Y. W. (2005). Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions. *Polym Int.*, **54**, 600-605.
- [52] Hu, J., Yang, Z., Yeung, L., Ji, F. & Liu, Y. (2005). Crosslinked polyurethanes with shape memory properties. *Polym Int.*, **54**, 854-859.
- [53] D'hollander, S., Van Assche, G., Van Mele, B. & Du Prez, F. (2009). Novel synthetic strategy toward shape memory polyurethanes with a well-defined switching temperature. *Polymer*, **50**, 4447-4454.
- [54] Maitland, D. J., Metzger, M. F., Schumann, D., Lee, A. & Wilson, T. S. (2002). Photothermal Properties of Shape Memory Polymer Micro-Actuators for Treating Stroke. *Lasers in Surgery and Medicine*, **30**, 1-11.
- [55] Chen, S., Hu, J. & Zhuo, H. (2010). Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composites. *Composites Science and Technology*, **70**, 1437-1443.
- [56] Gultekin, G., Oral, C. A., Erkal, S., Sahin, F., Karastova, D., Tantekin-Ersolmaz, S. B. & Guner, F. S. (2009). Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **20**, 421-431.
- [57] Gultekin, G., Oral, C. A., Erkal, S., Sahin, F., Karastova, D., Tantekin-Ersolmaz, S. B. & Guner, F. S. (2010). Antibacterial oil-based polyurethane films for wound dressing applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 1347-1357.
- [58] Li, F. & Larock, R. C. (2002). New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. v. shape memory effect. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 1533-1543.

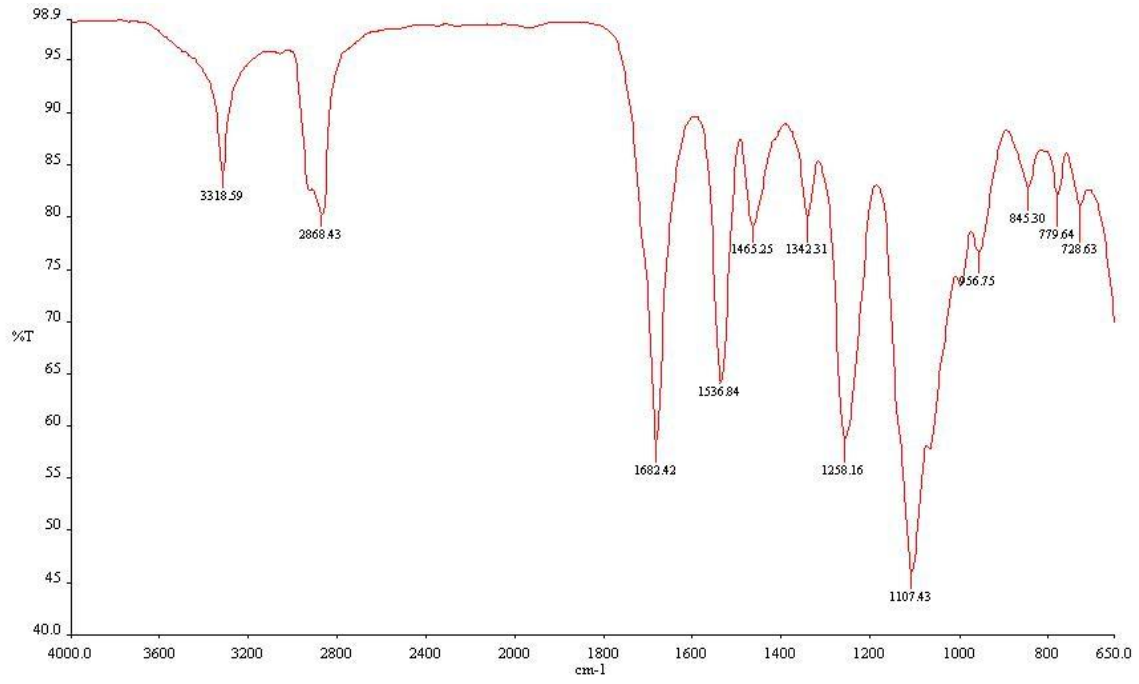
- [59] Deka, H. & Karak, N. (2009). Vegetable Oil-Based Hyperbranched Thermosetting Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Nanoscale Res Lett.*, **4**, 758–765.
- [60] Deka, H., Karak, N., Kalita, R. N. & Buragohain, A. K. (2010). Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials. *Carbon*, **48**, 2013–2022.
- [61] Lippincott, H. W. (2009). Development and Characterization of a Family of Shape Memory, Biocompatible, Degradable, Porous (CO)-Polyurethanes via Sol-Gel Chemistry, (Doktora tezi, Massachusetts Üniversitesi, Cambridge, MA).
- [62] Rio, E. D., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M., Meier, A. R. & Cadiz, V. (2011). Polyurethanes from Polyols Obtained by ADMET Polymerization of a Castor Oil-Based Diene: Characterization and Shape Memory Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **49**, 518–525.
- [63] Akkaş, T. (2011). Poliüretan Filmlerin Yüzey Modifikasyonu ve Biyouyumluluk Çalışmaları, (Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- [64] Hasırcı, N. & Aksoy, E. A. (2007). Synthesis and Modifications of Polyurethanes for Biomedical Purposes. *High Performance Polymers*, **19**, 621-637.
- [65] Url-1 <<http://www.nature.com/nature/journal/v212/n5059/abs/212276a0.html>>, alındığı tarih: 31.05.2011.
- [66] Hill, L. W. (1992). Structure/Property Relationships of Thermoset Coatings. *Journal of Coatings Technology*, **64**, 28-42.
- [67] Cheetham, N. W. H. & Tao, L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, **36**, 277–284.
- [68] Kayırhan, N., Denizli, A. & Hasırcı, N. (2001). Adsorption of Blood Proteins on Glow - Discharge- Modified Polyurethane Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 1322-1332.
- [69] Chen, S., Hu, J., Liu, Y., Liem, H., Zhu, Y. & Liu, Y. (2007). Effect of SSL and HSC on Morphology and Properties of PHA Based SMPU Synthesized by Bulk Polymerization Method. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 444–454.
- [70] Ahmad, M., Luo, J., Xu, B., Purnawali, H., King, P. J., Chalker, P. R., Fu, Y., Huang, W. & Mirafteb, M. (2011). Synthesis and Characterization of Polyurethane-Based Shape-Memory Polymers for Tailored T_g around Body Temperature for Medical Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212**, 592-602.
- [71] (y.y.) Introduction to Dynamic Mechanical Analysis; A Beginner's Guide, Alındığı tarih: 14.03.2011 adres: <www.perkinelmer.com>,

- [72] Crawford, D. M. & Escarsega, J. A. (2000). Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications. *Thermochimica Acta*, **357**, 161-168.
- [73] Yeganeh, H. & Mehdizadeh, M. R. (2004). Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *European Polymer Journal*, **40**, 1233–1238.
- [74] Yeganeh, H. & Hojati-Talemi, P. (2007). Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol). *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 480-489.
- [75] Zlatanovic, A., Petrovic, Z. S. & Dusek, K. (2002). Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks. *Biomacromolecules*, **3**, 1048–1056.
- [76] Goddard, J. M. & Hotchkiss, J. H. (2007). Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 698–725.
- [77] Macocinschi, D., Filip, D. & Vlad, S. (2010). Surface and Mechanical Properties of Some New Biopolyurethane Composites. *Polymer Composites*, **31**, 1956–1964.
- [78] Oprea, S. (2010). Dependence of Fungal Biodegradation of PEG/Castor Oil Based Polyurethane Elastomers on the Hard-Segment Structure. *Polymer Degredation and Stability*, **95**, 1-9.
- [79] Lee, S. H., Kim, J. W. & Kim, B. K. (2004). Shape memory polyurethanes having crosslinks in soft and hard segments. *Smart Mater. Struct.*, **13**, 1345–1350.
- [80] Sivakumar, C. & Nasar, S. A., (2011). Shape-Memory Polyurethanes Minimally Crosslinked with Hydroxyl-Terminated AB₂-Type Hyperbranched Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 725–734.
- [81] Puskas, J. E., Antony, P., El Fray, M. & Altstadt, V. (2003). The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene–polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers. *European Polymer Journal*, **39**, 2041–2049.
- [82] Lendline, A. & Kelch, S. (2002). Shape-Memory Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034-2057.

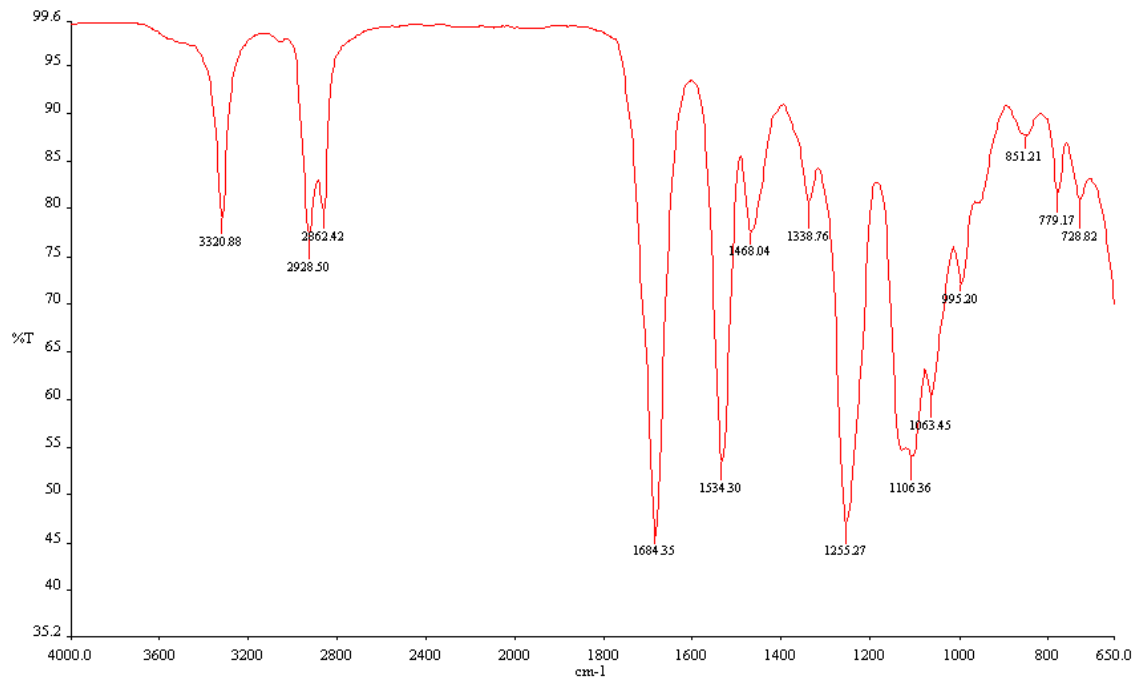
EKLER

- EK A :** FT-IR spektrumları.
- EK B :** DSC eğrileri.
- EK C :** DMA eğrileri.
- EK D :** TGA eğrileri.
- EK E :** XRD eğrileri.

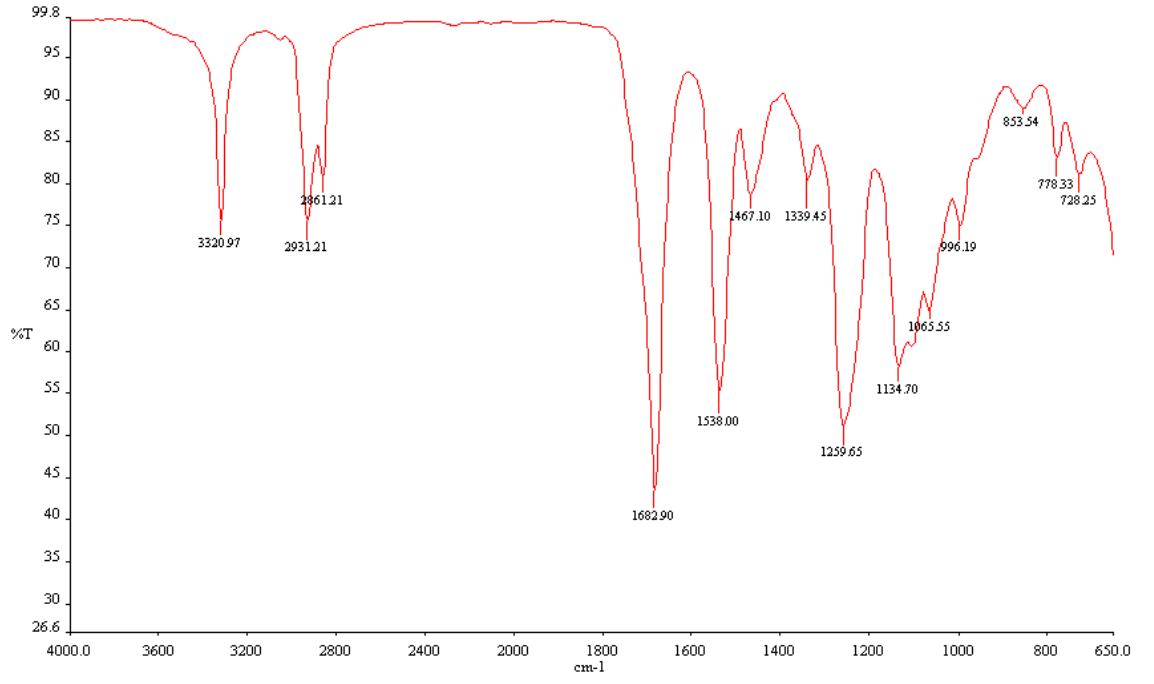
EK A



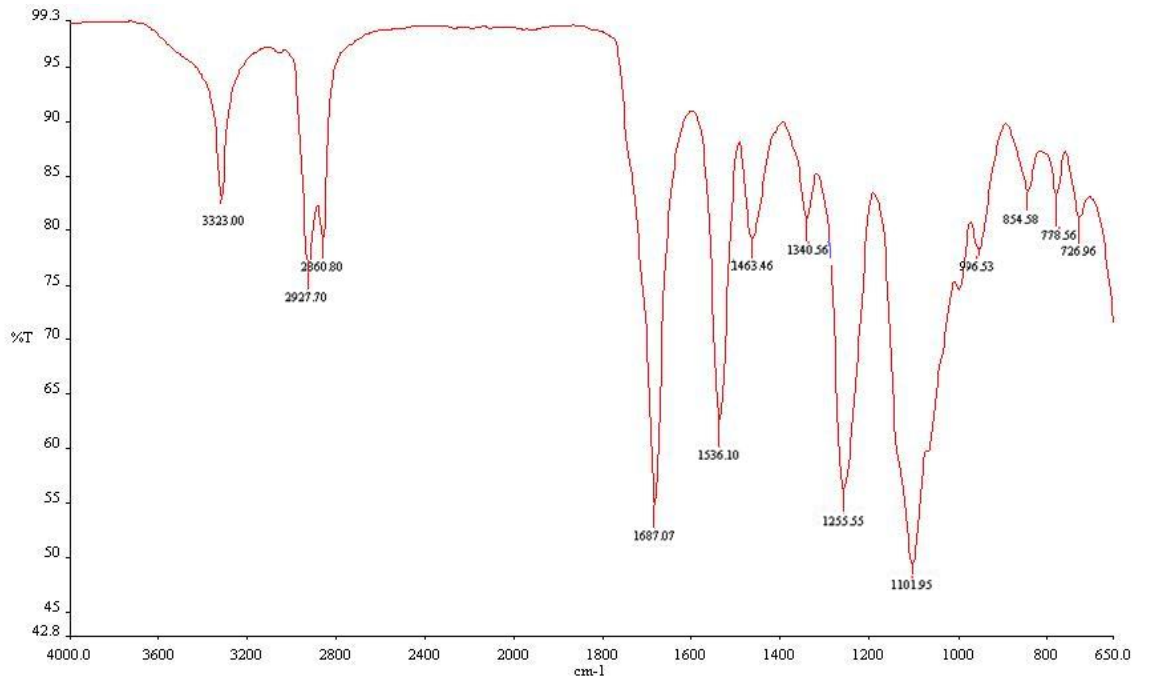
Şekil A.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



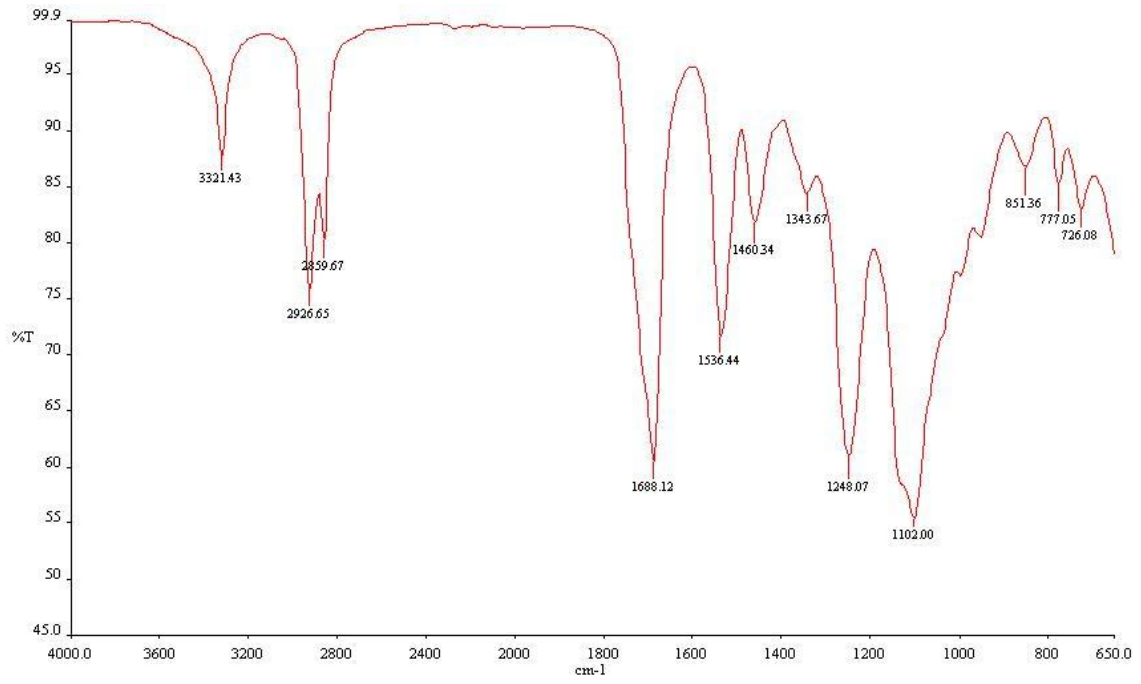
Şekil A.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



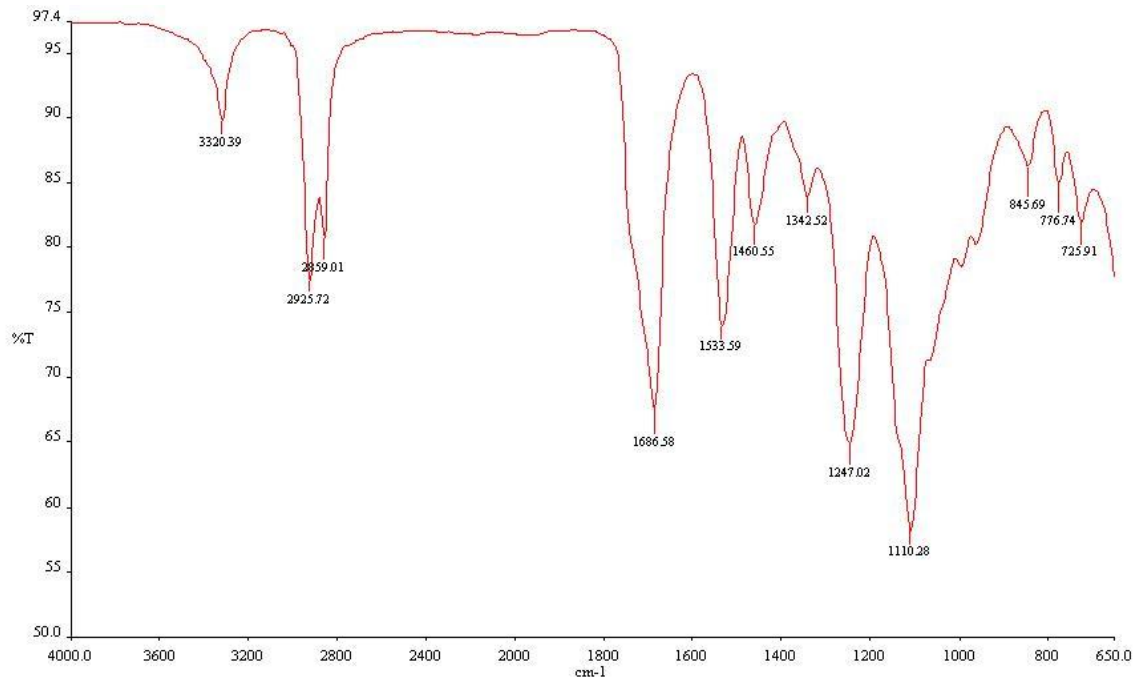
Şekil A.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



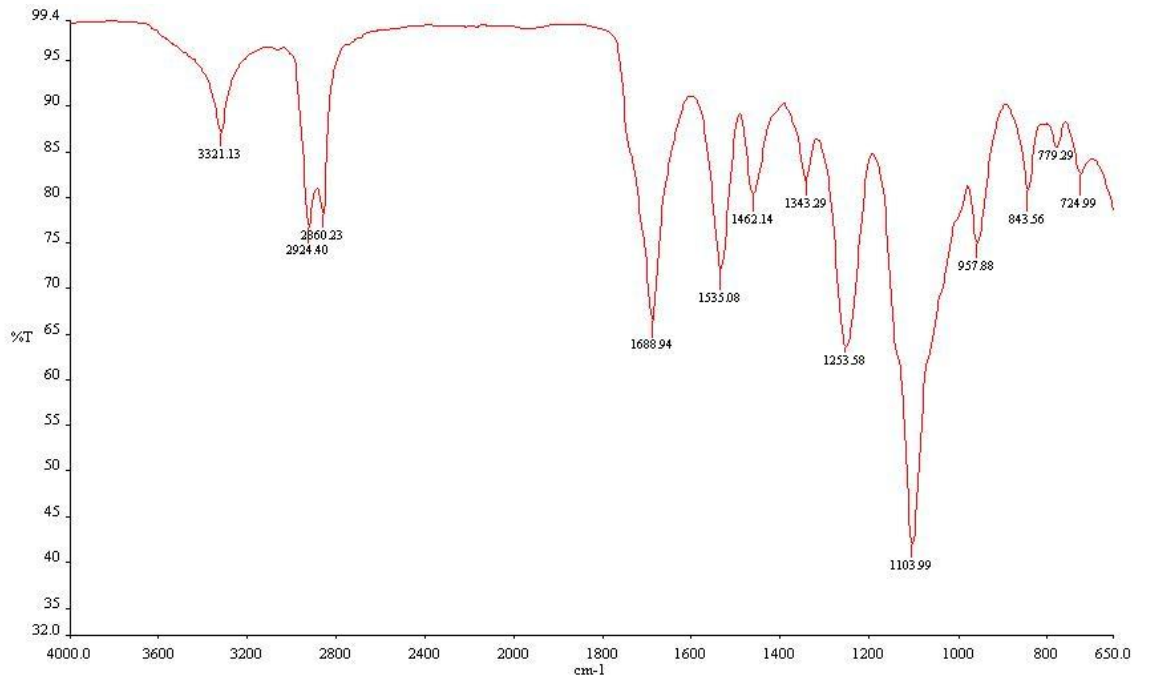
Şekil A.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



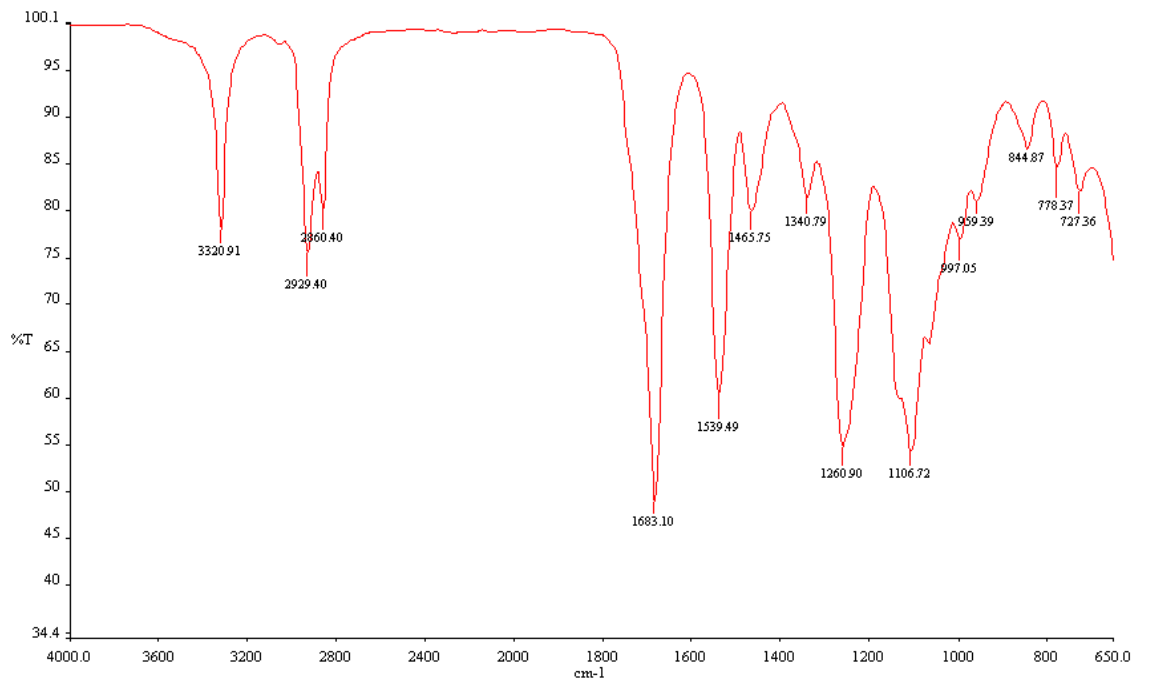
Şekil A.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



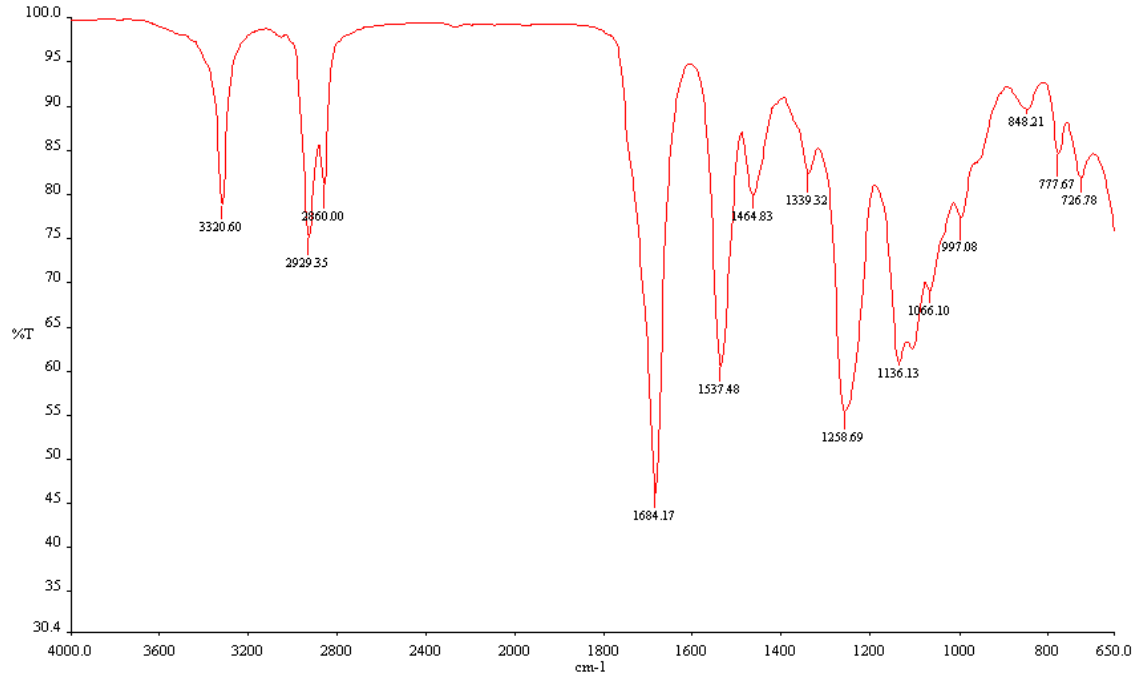
Şekil A.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



Şekil A.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

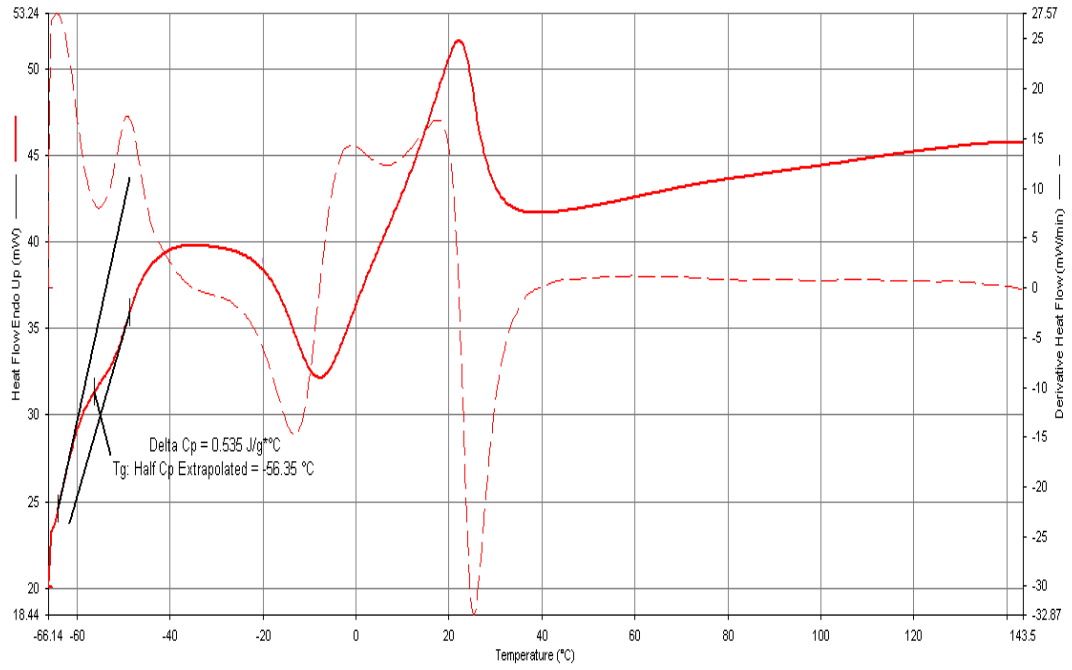


Şekil A.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

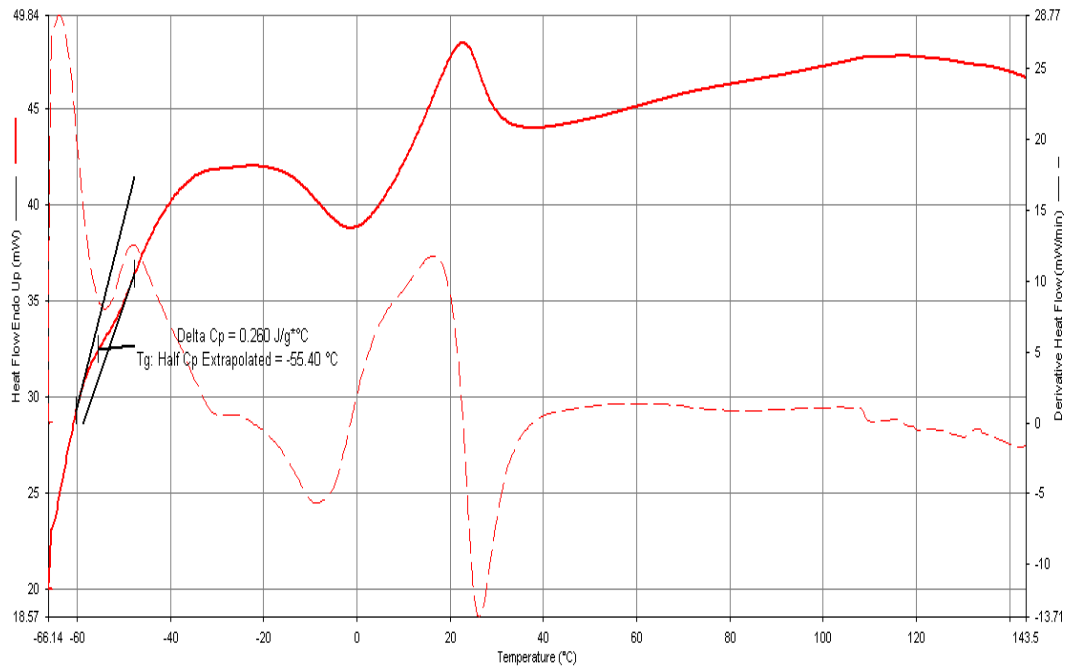


Şekil A.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

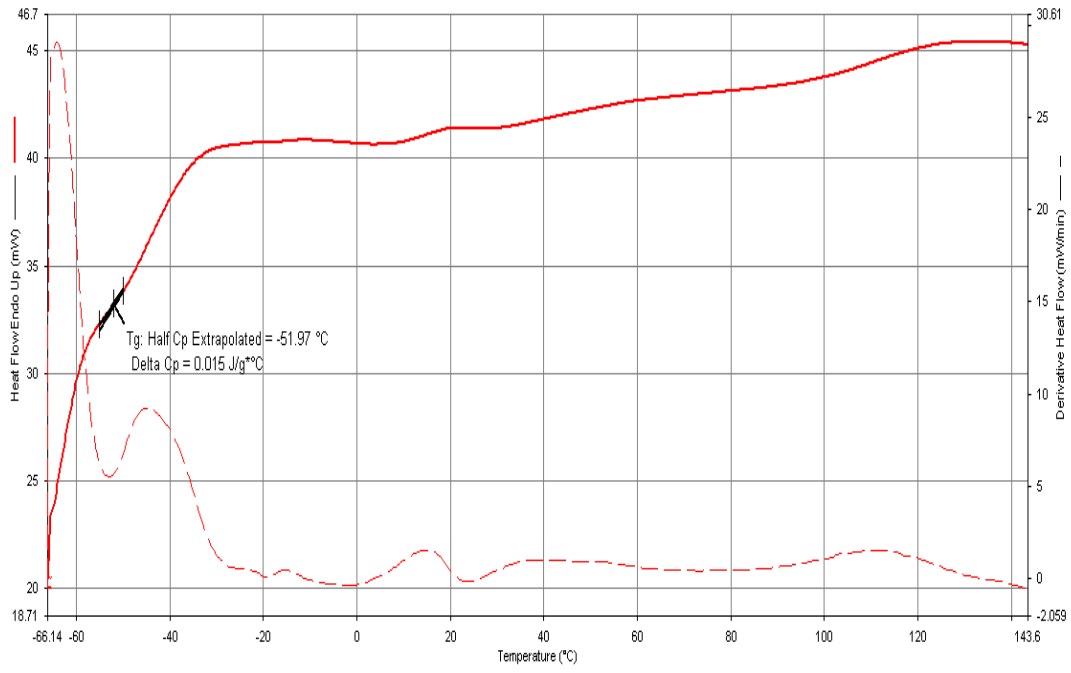
EK B



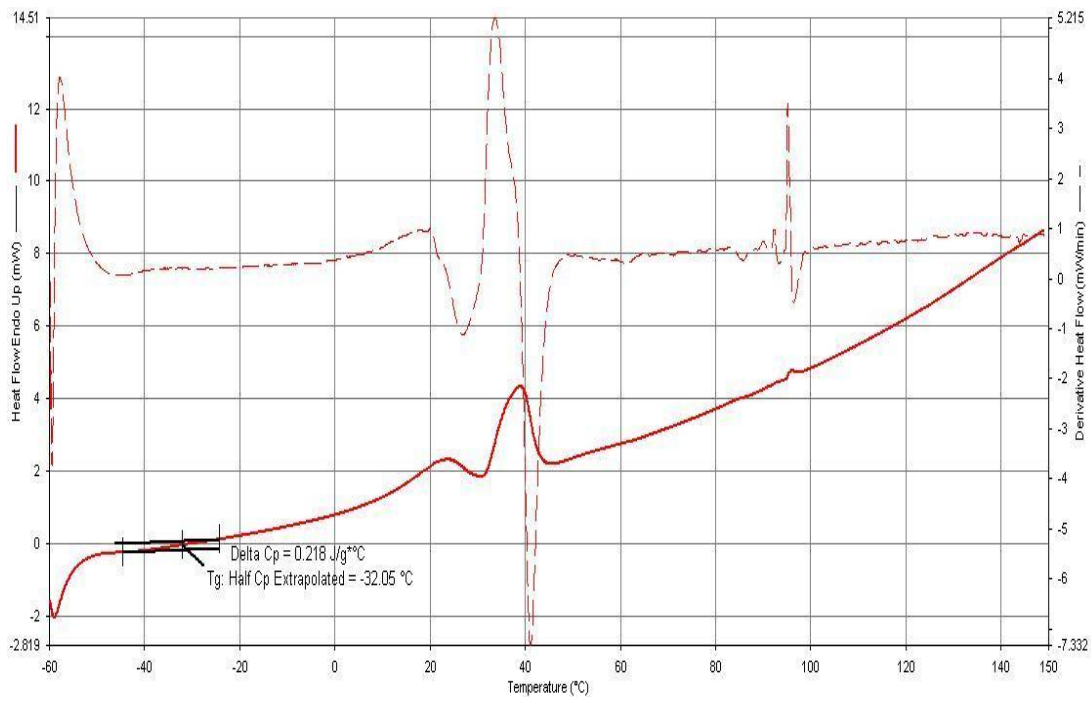
Şekil B.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



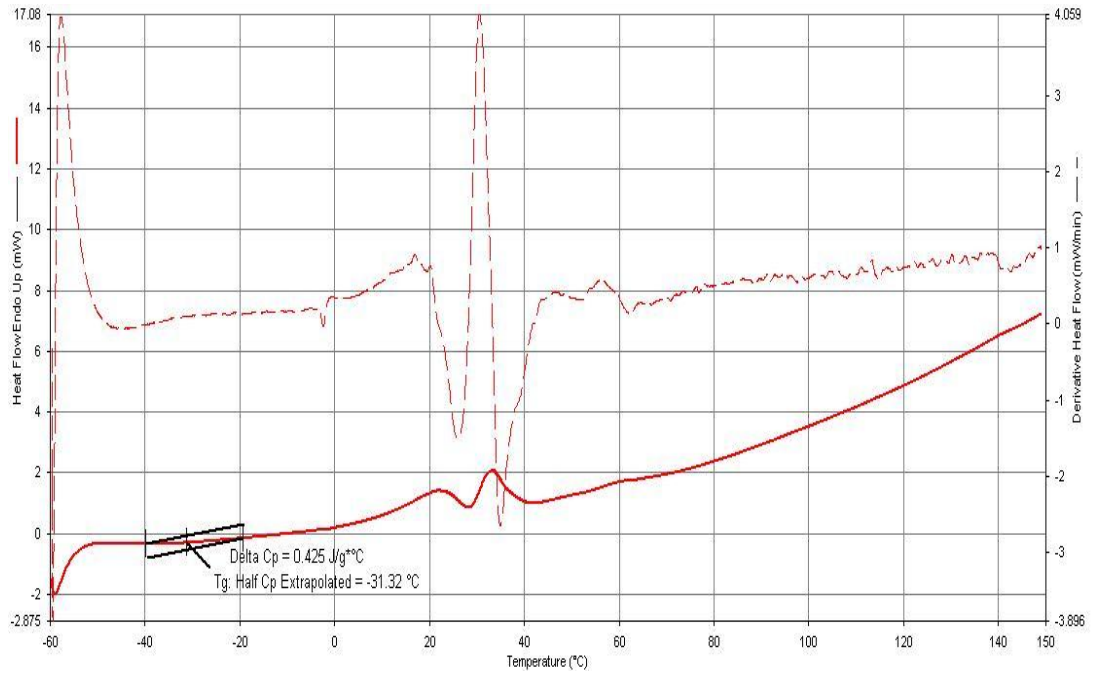
Şekil B.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



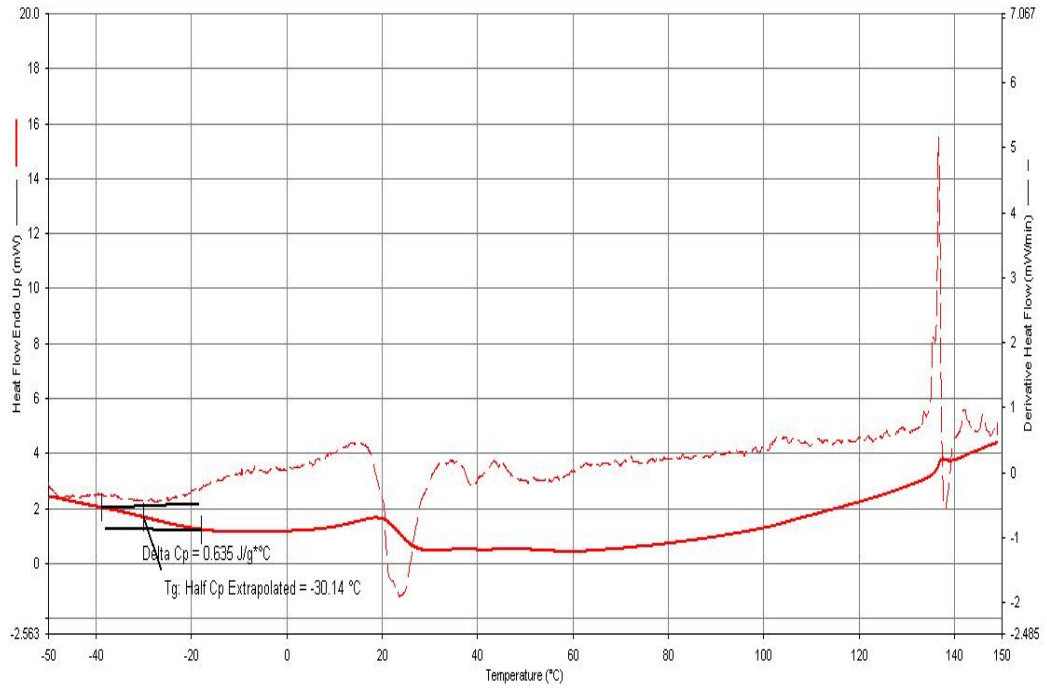
Şekil B.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



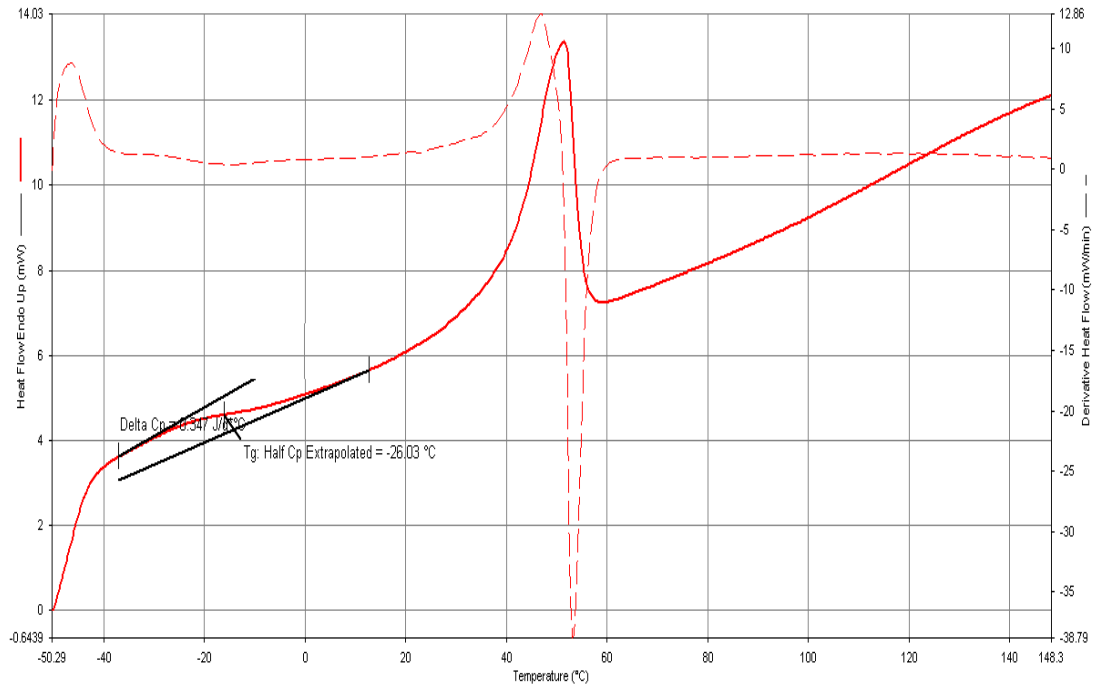
Şekil B.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



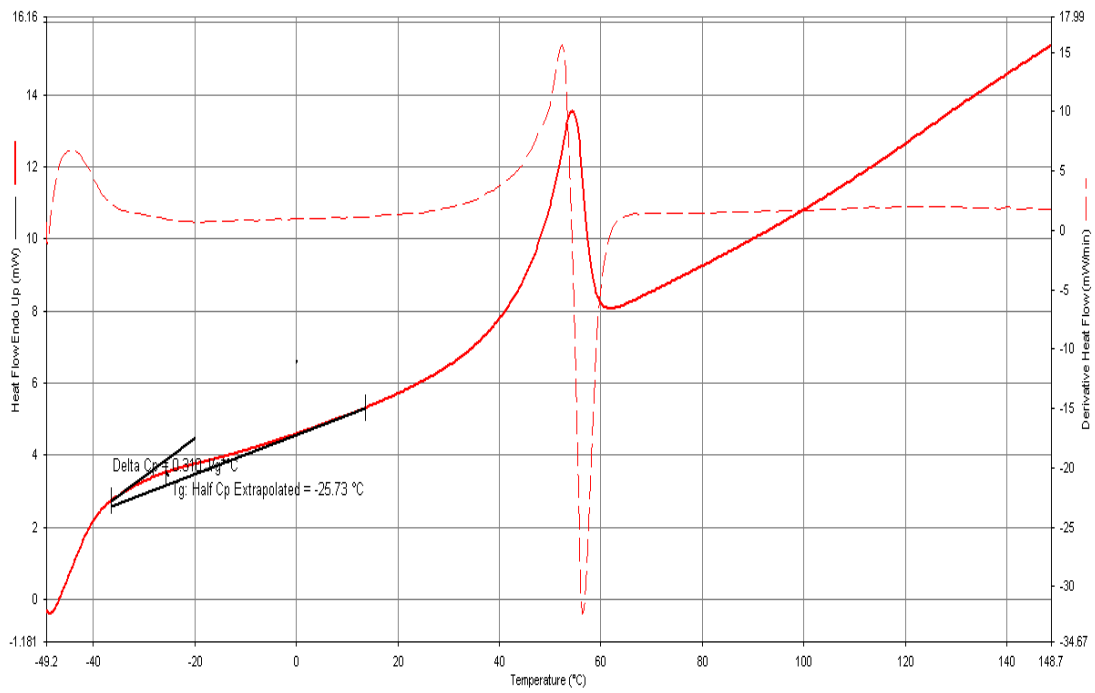
Şekil B.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



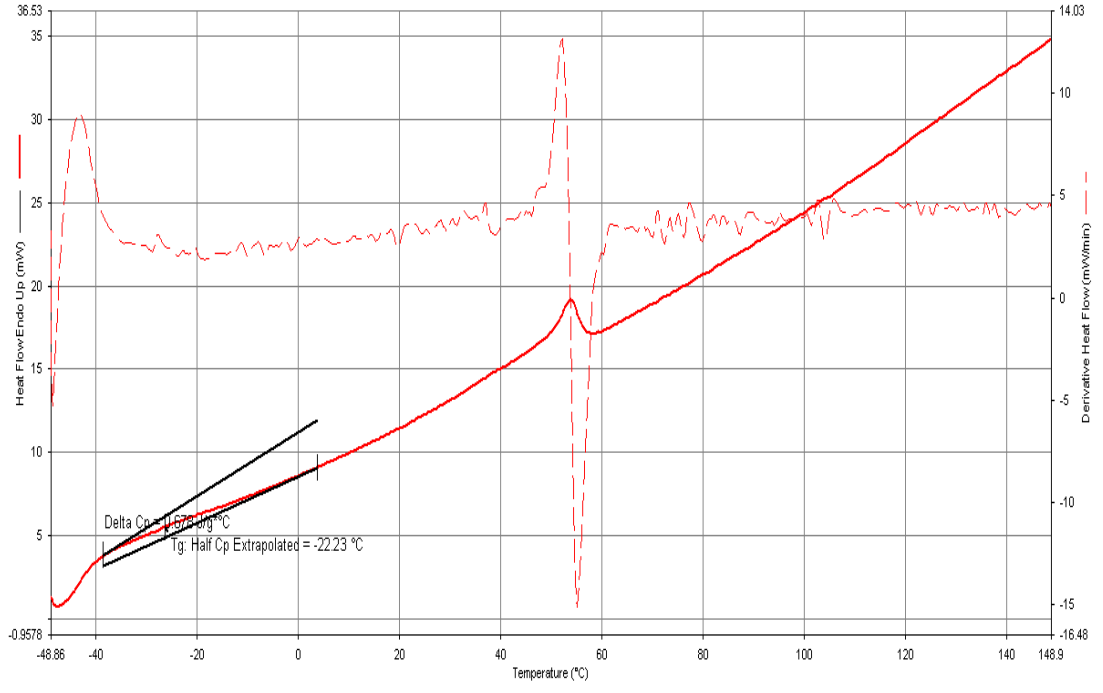
Şekil B.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



Şekil B.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

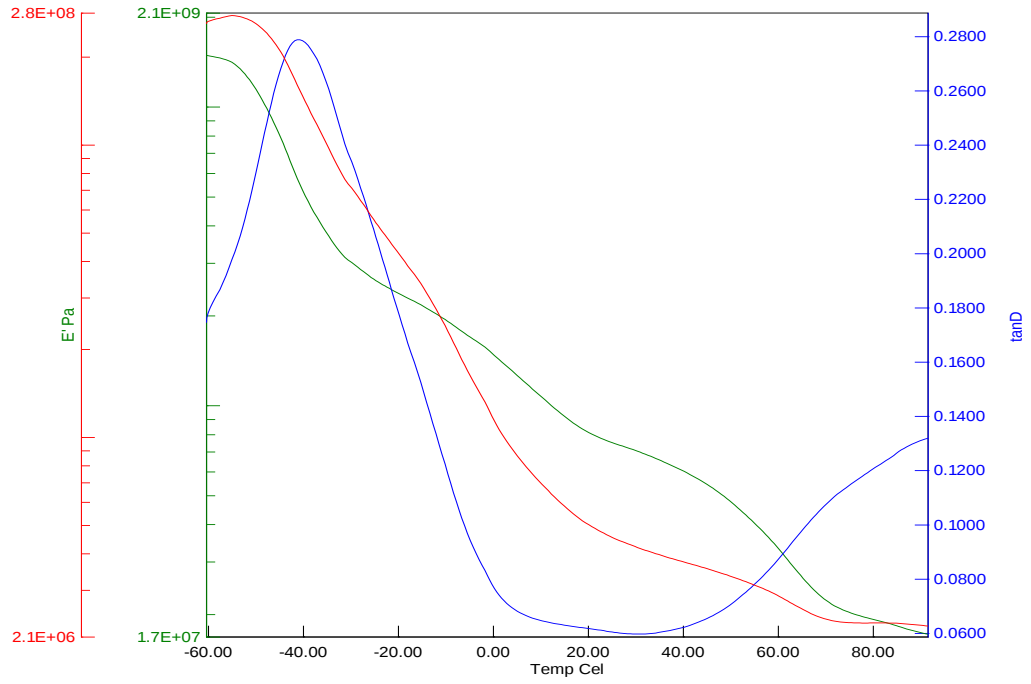


Şekil B.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

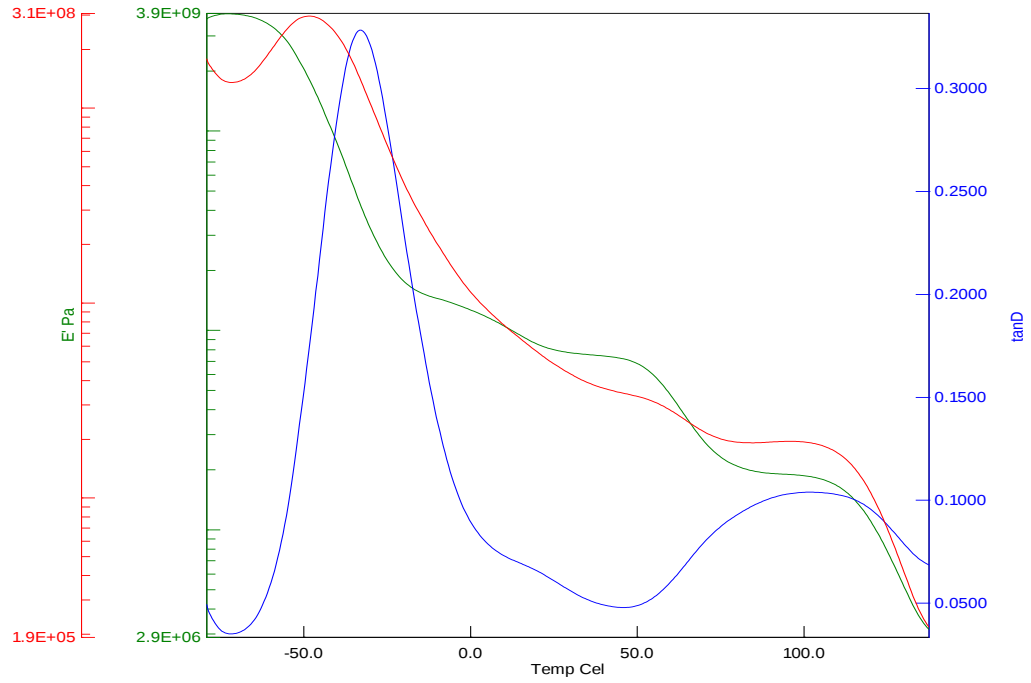


Şekil B.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

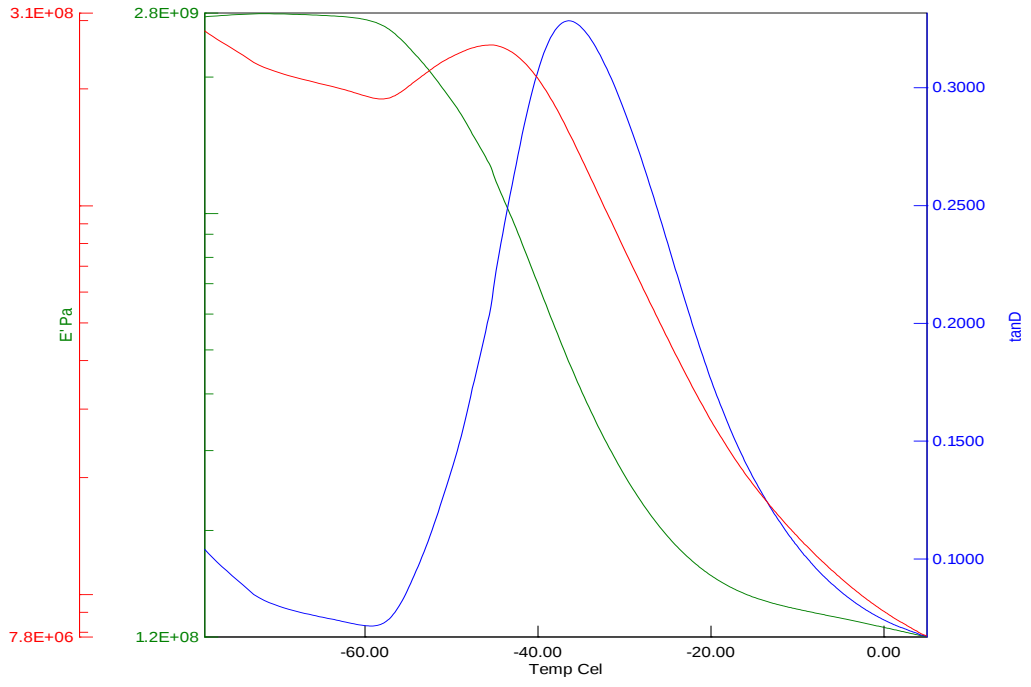
EK C



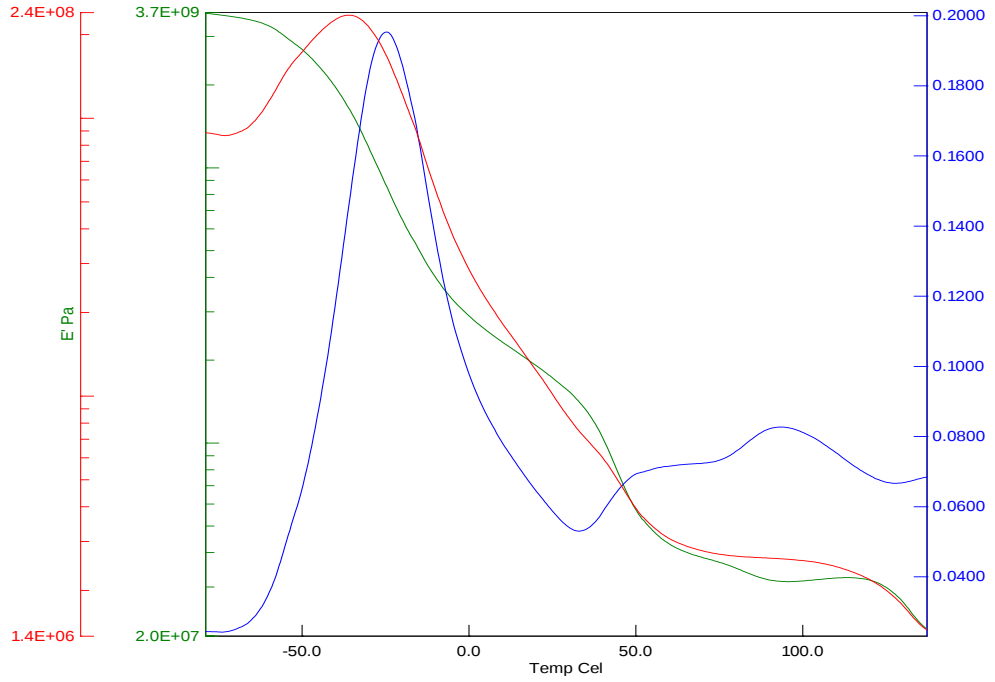
Şekil C.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



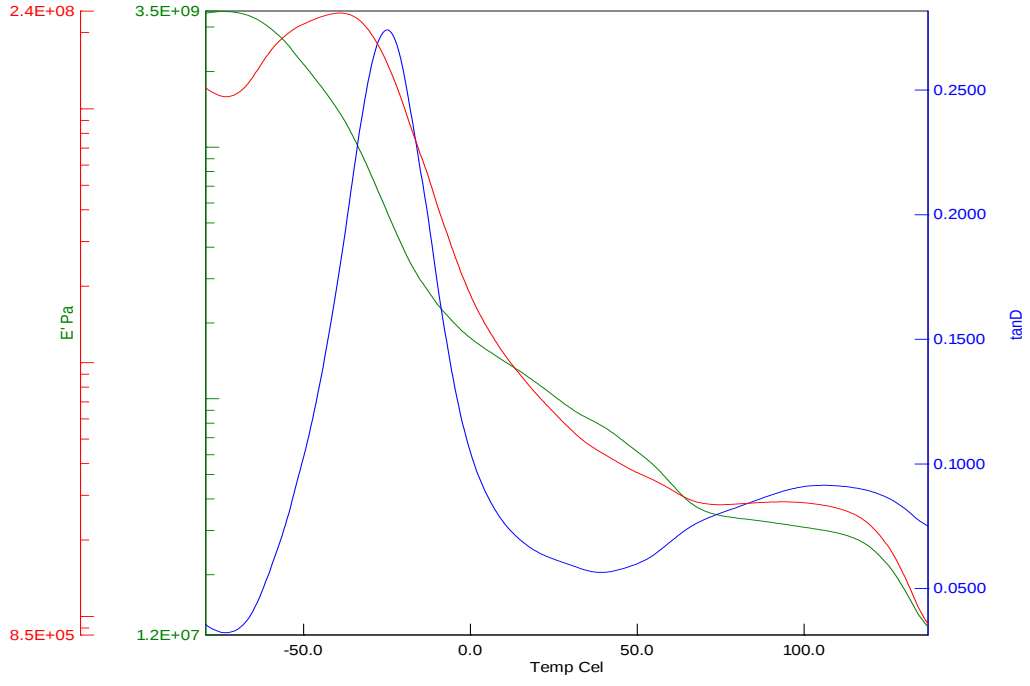
Şekil C.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



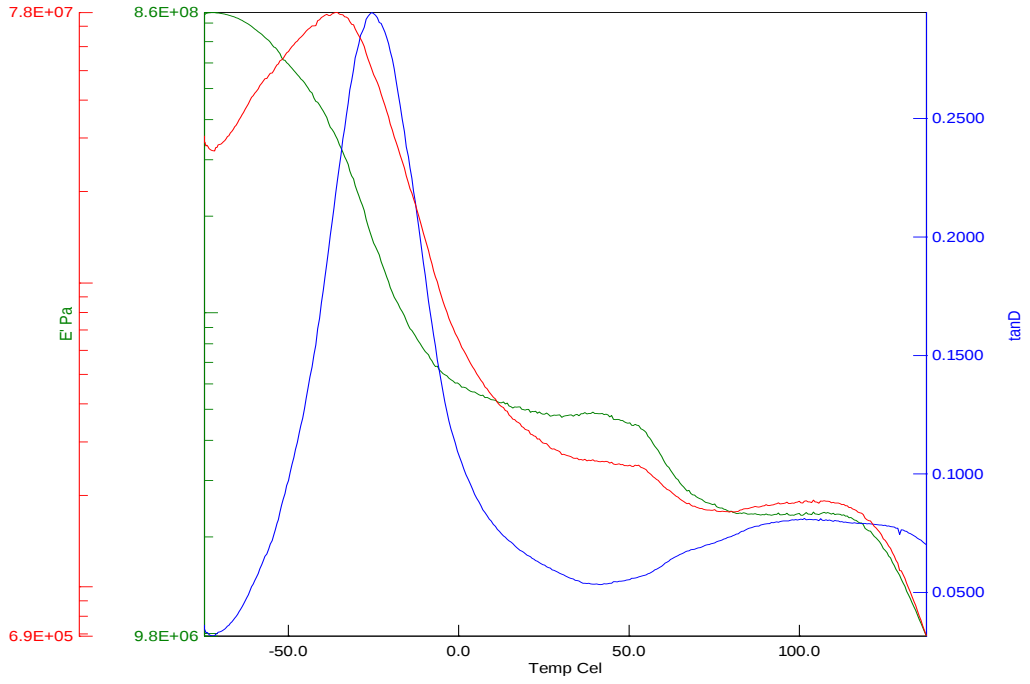
Şekil C.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



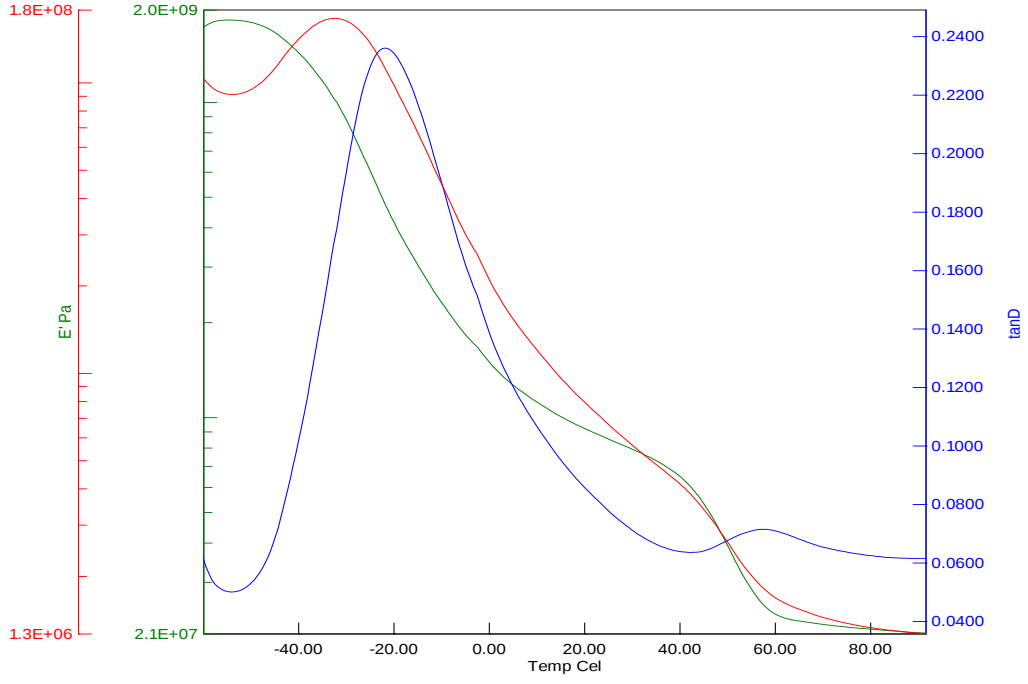
Şekil C.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



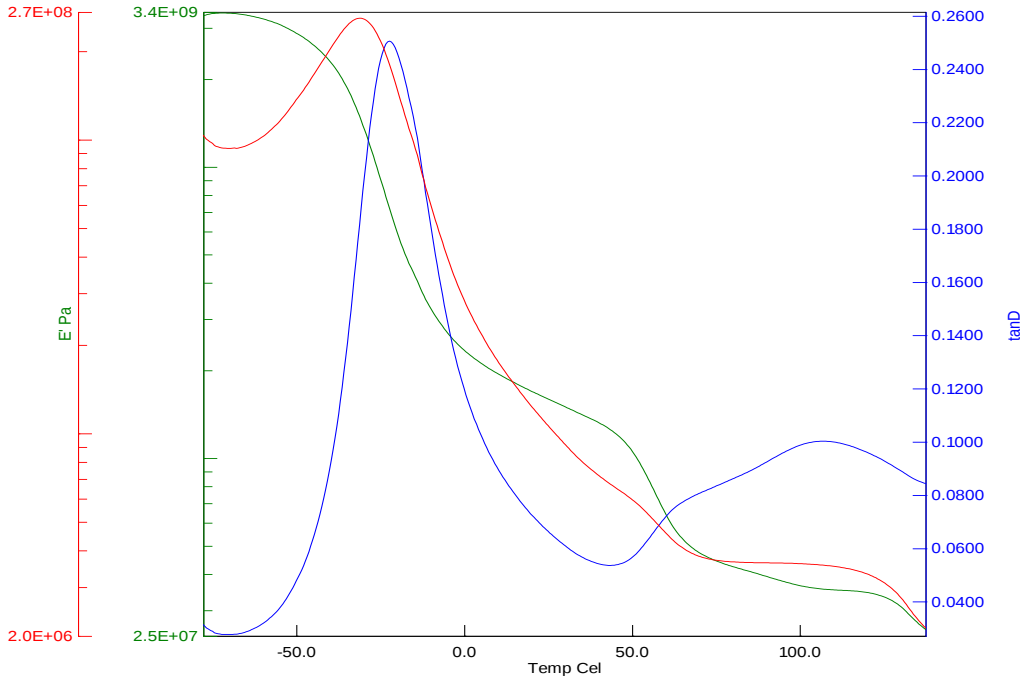
Şekil C.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



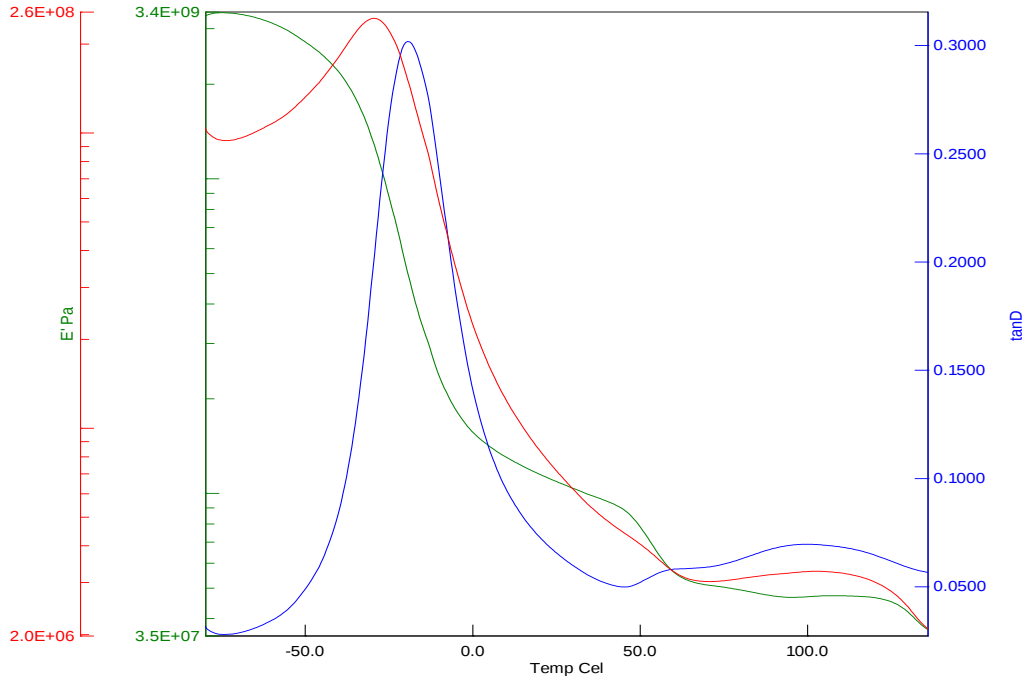
Şekil C.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



Şekil C.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

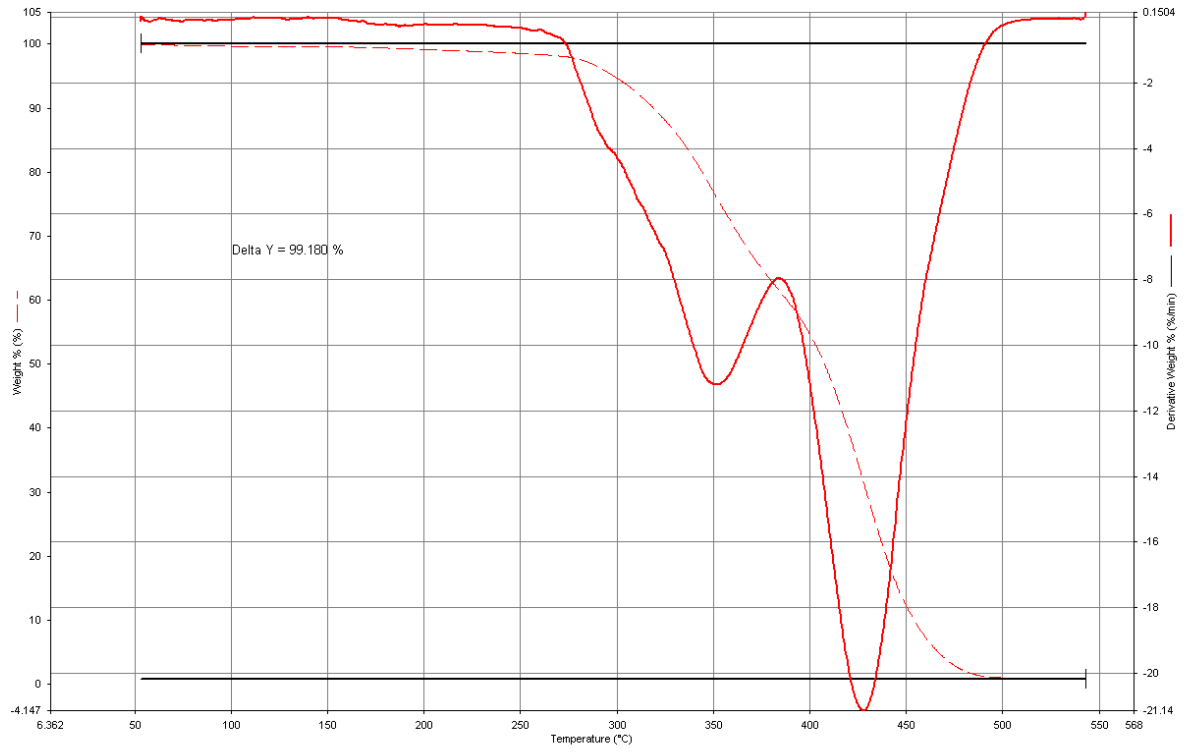


Şekil C.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

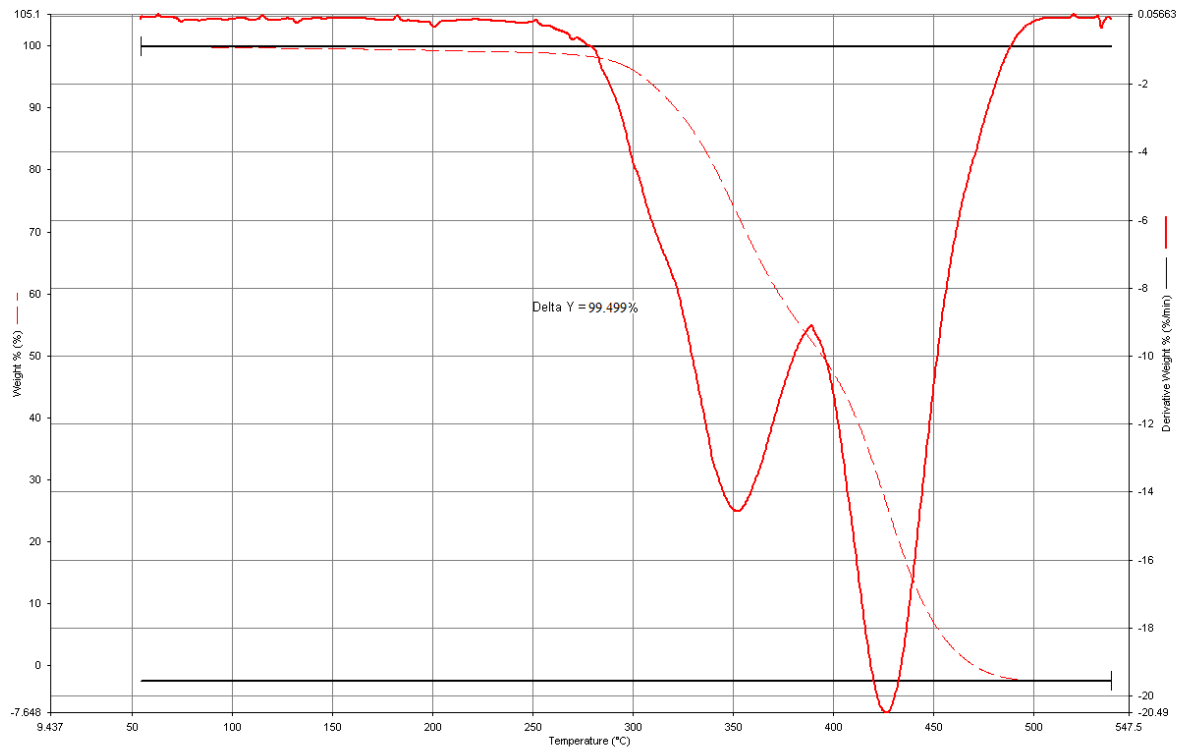


Şekil C.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

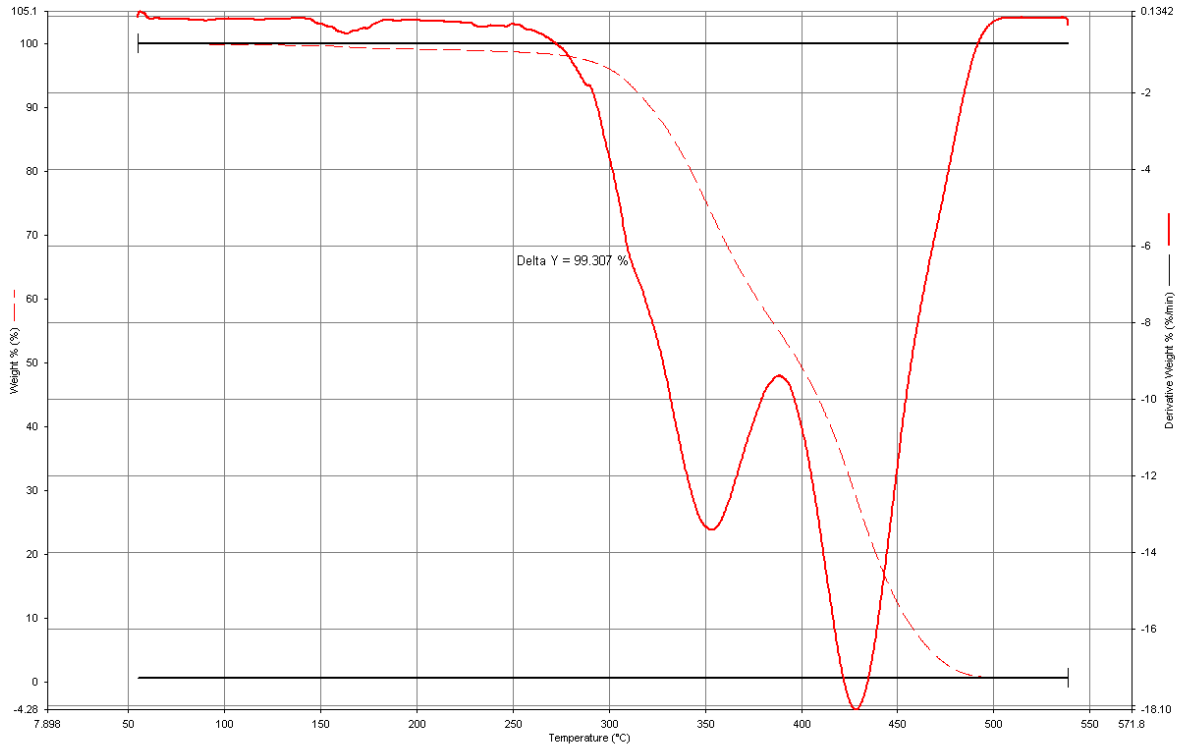
EK D



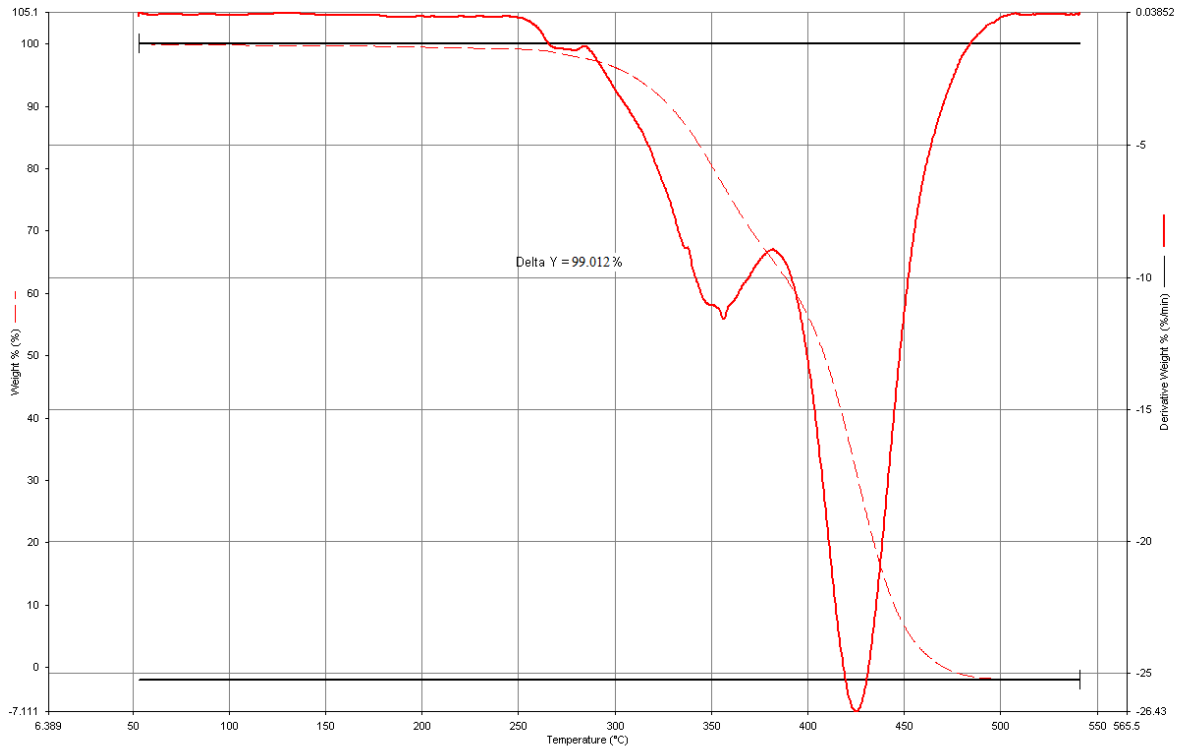
Şekil D.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



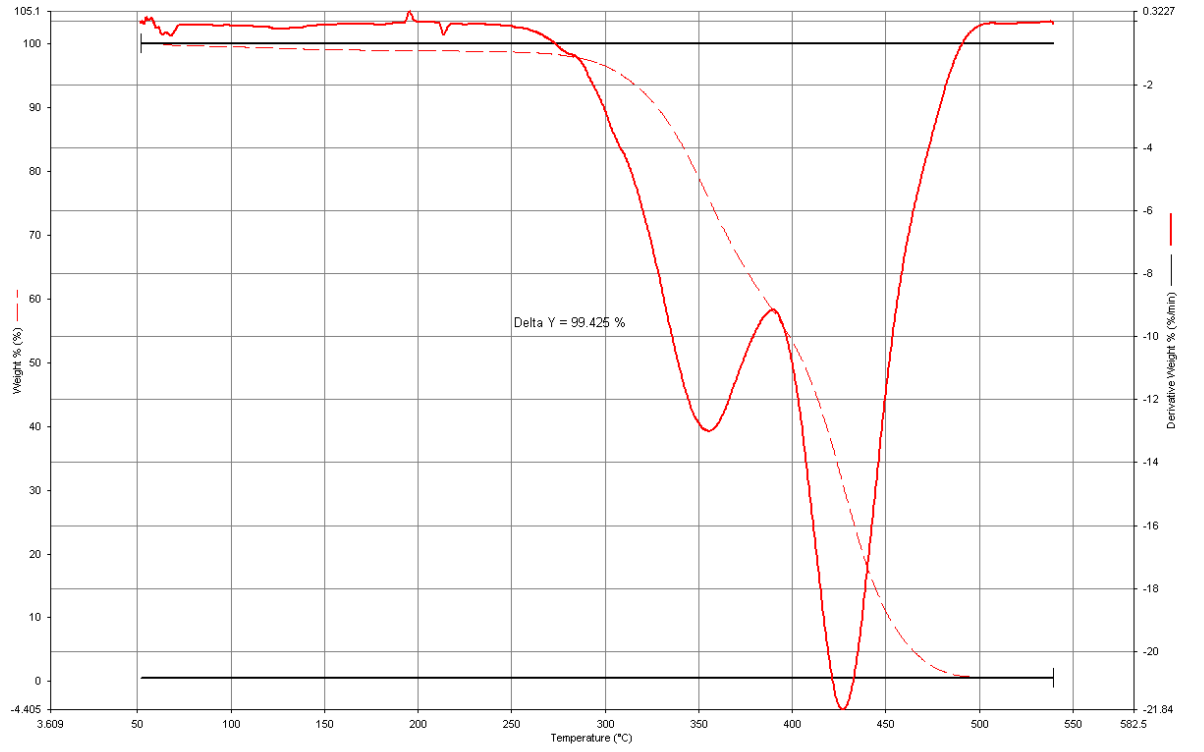
Şekil D.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



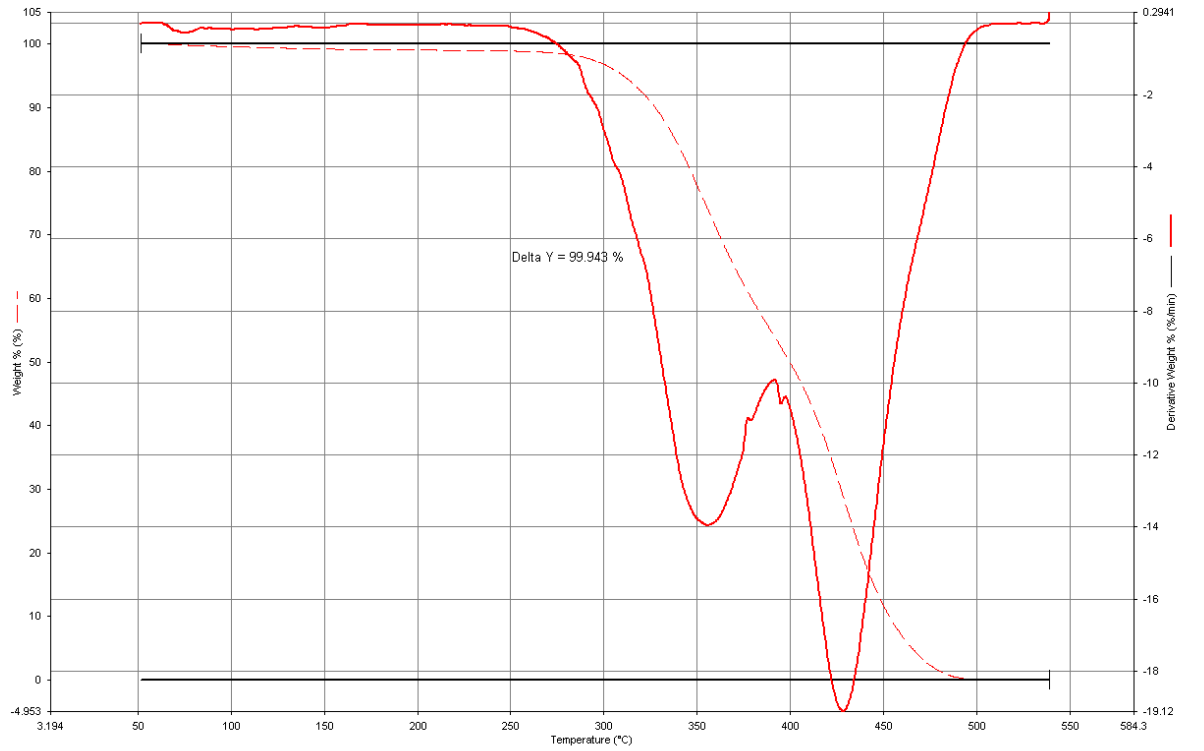
Şekil D.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



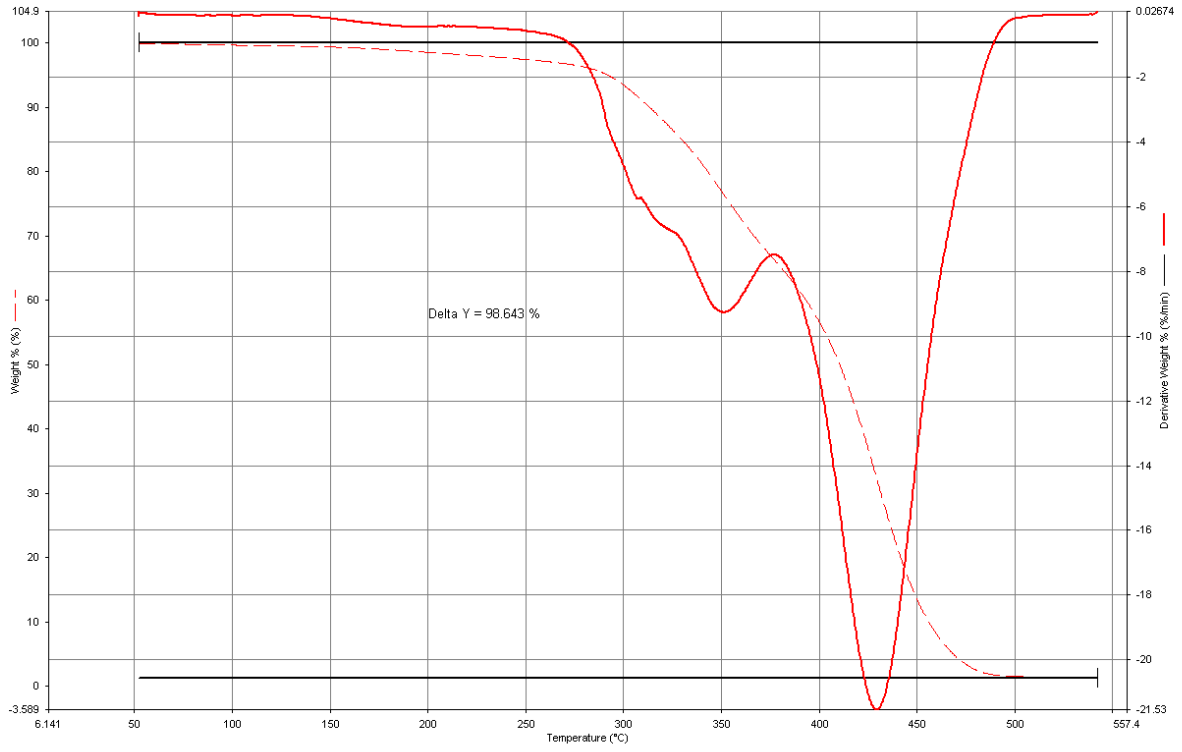
Şekil D.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



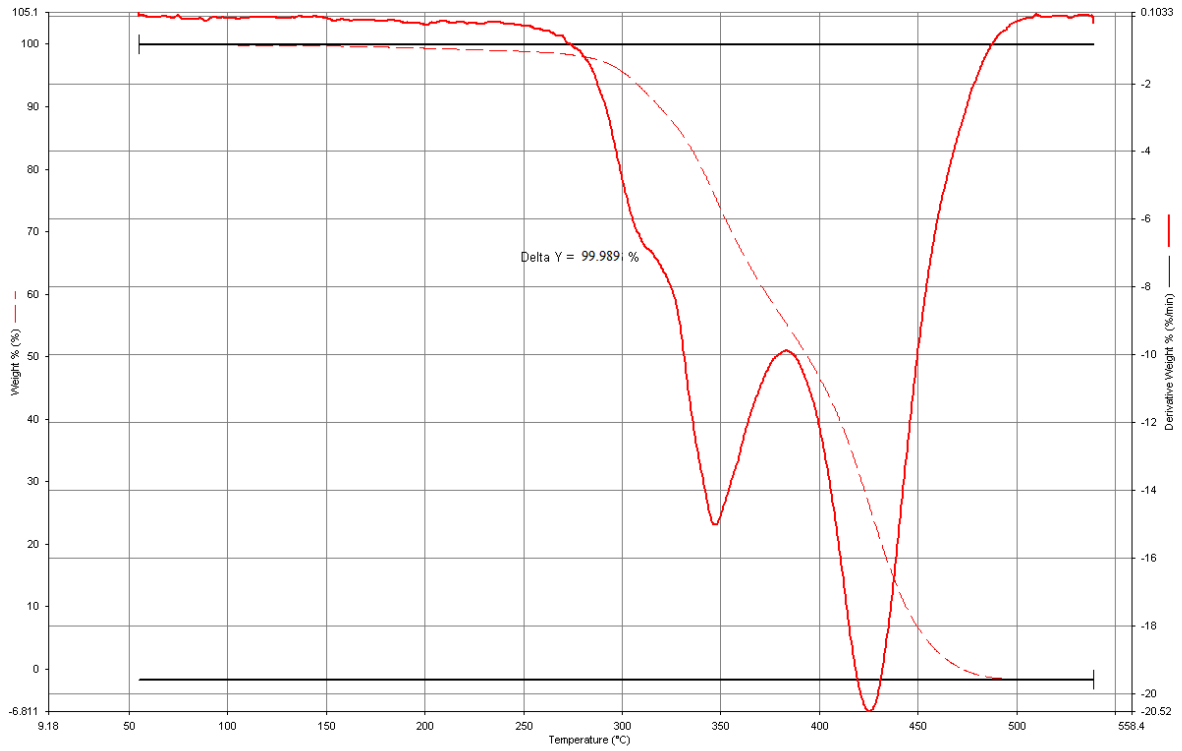
Şekil D.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



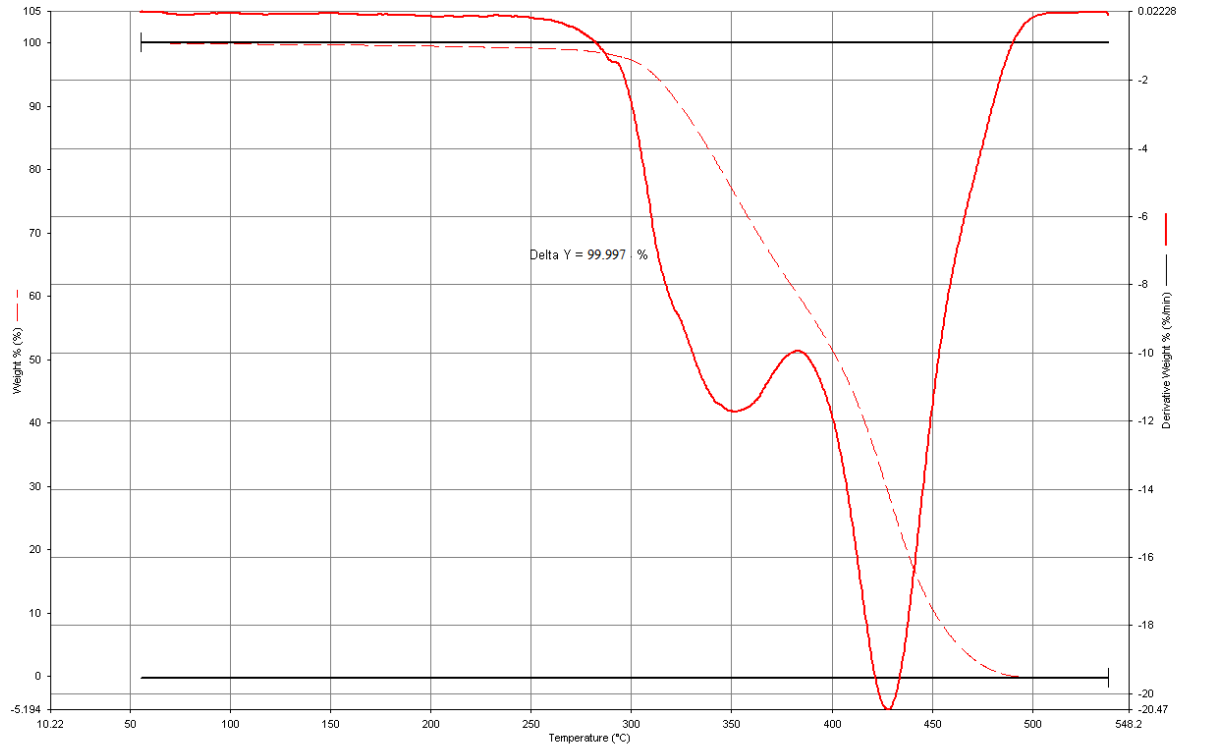
Şekil D.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



Şekil D.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.

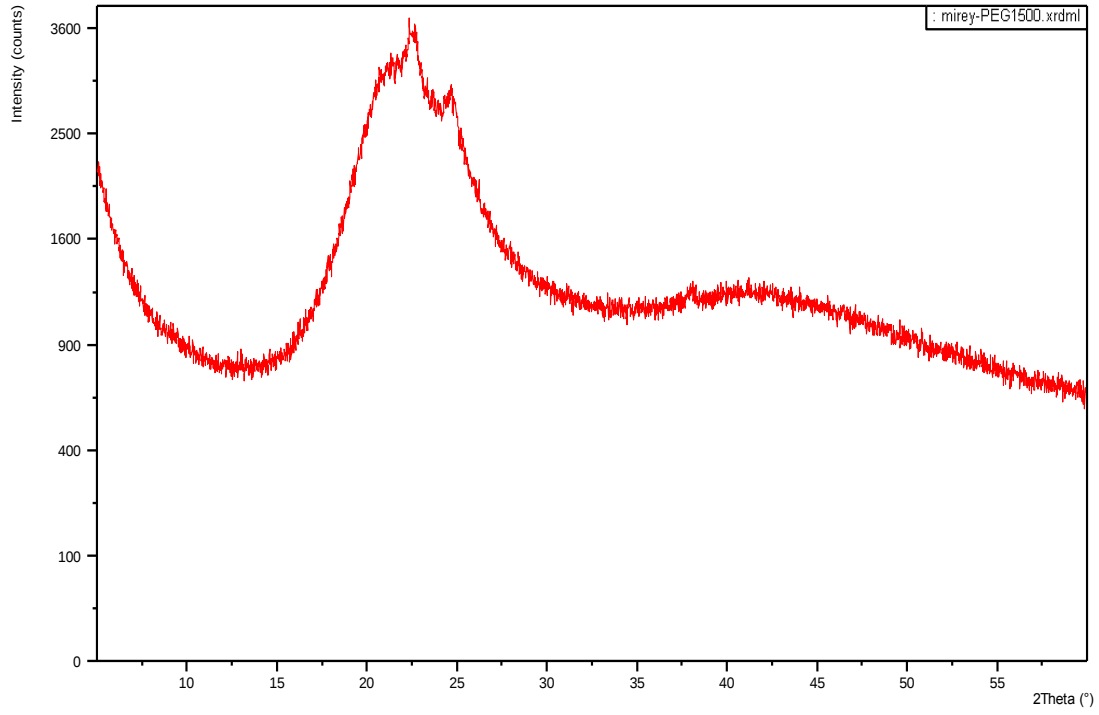


Şekil D.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.

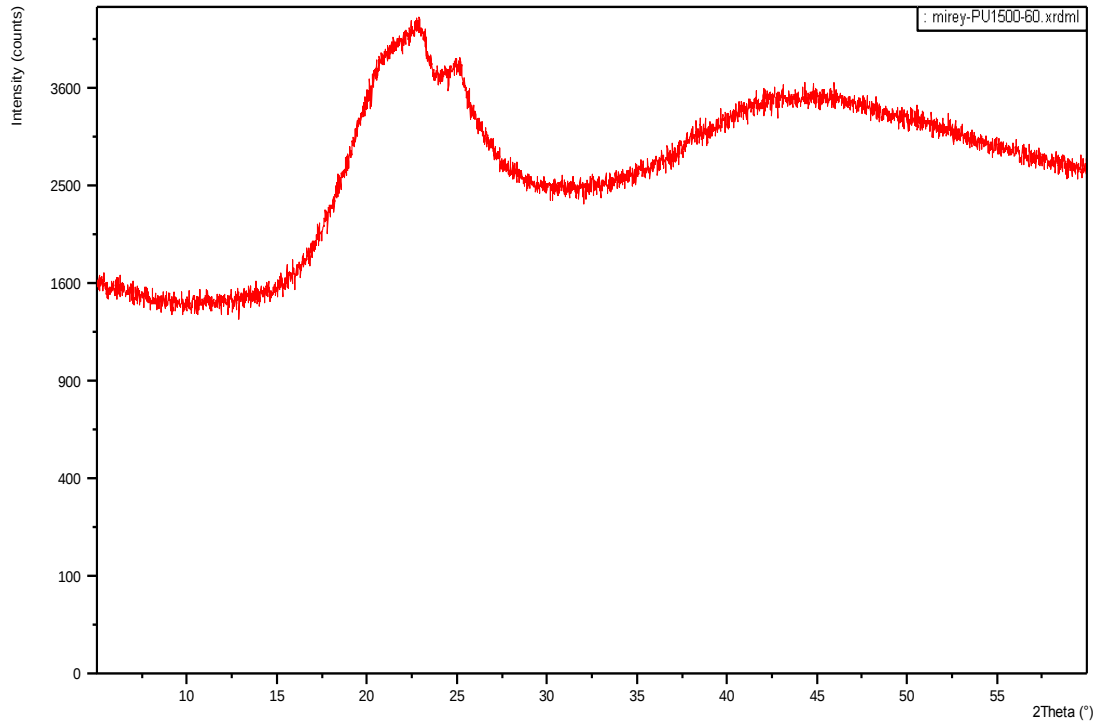


Şekil D.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.

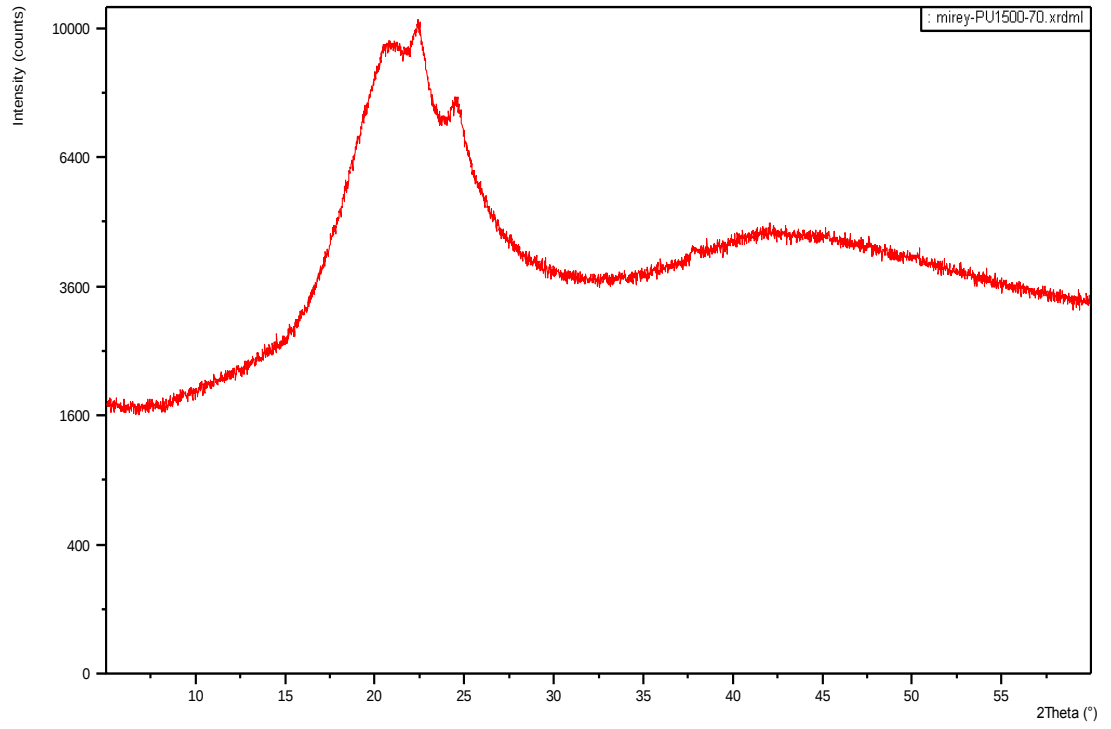
EK E



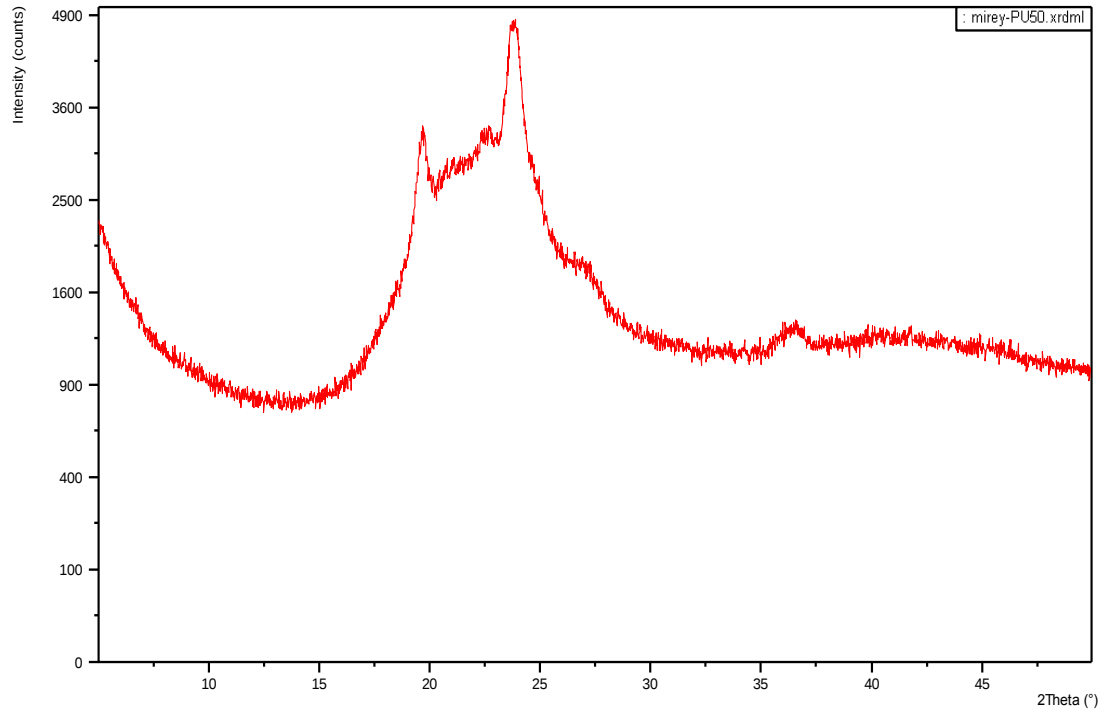
Şekil E.1 : PU-1500-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



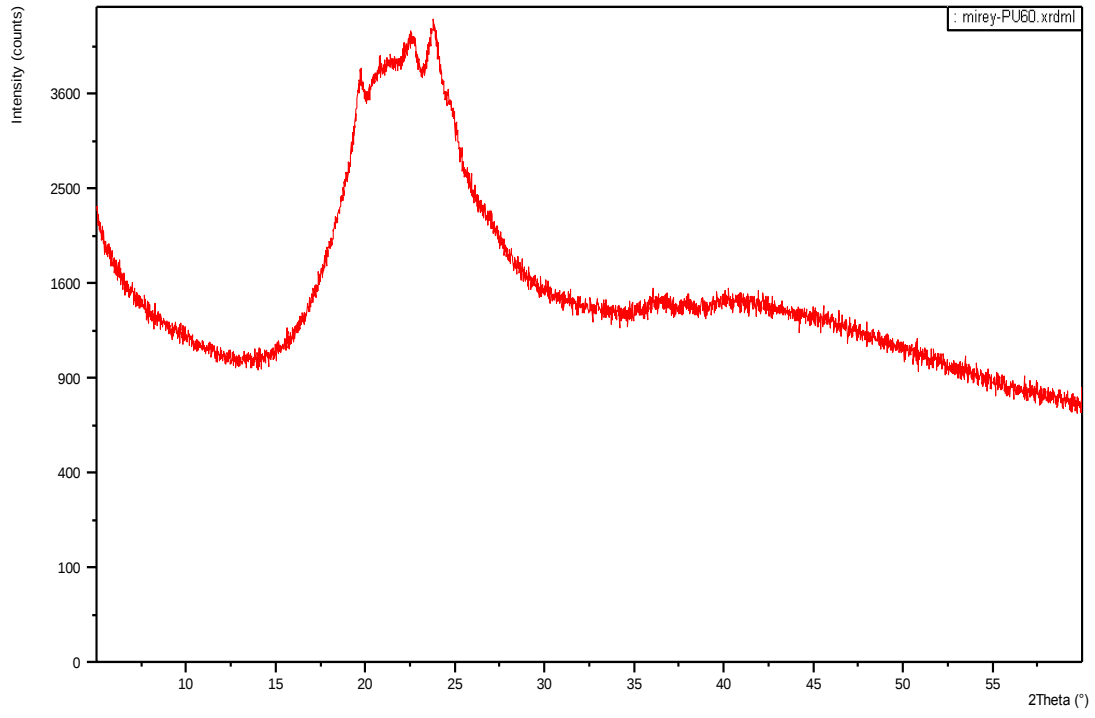
Şekil E.2 : PU-1500-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



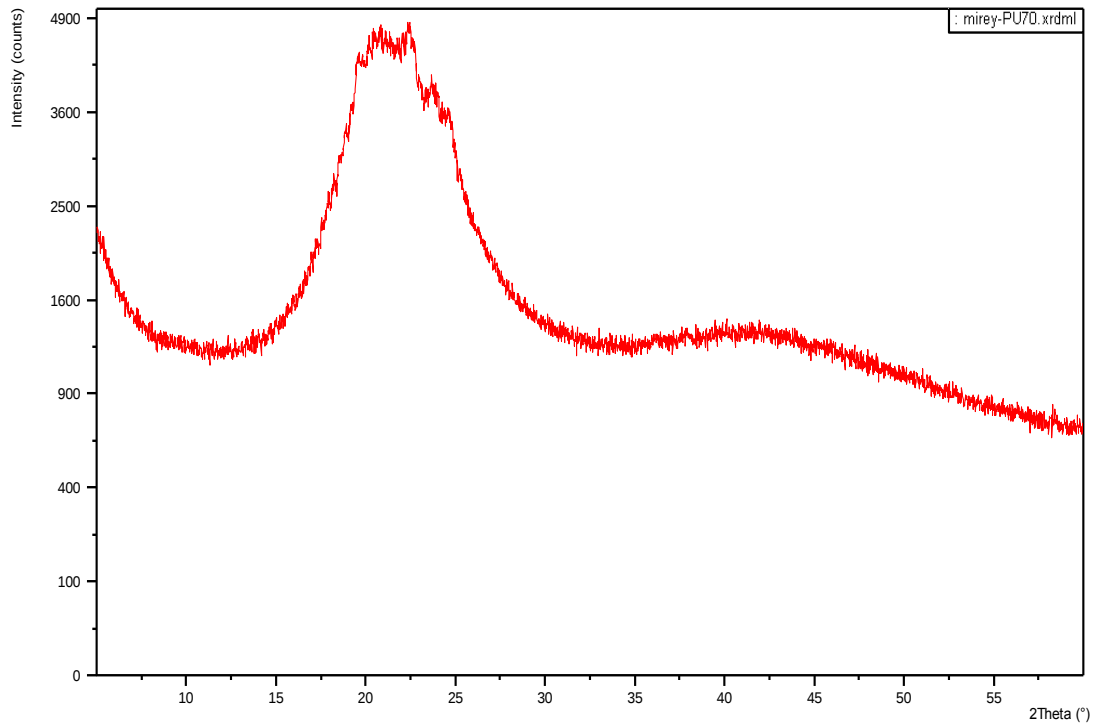
Şekil E.3 : PU-1500-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



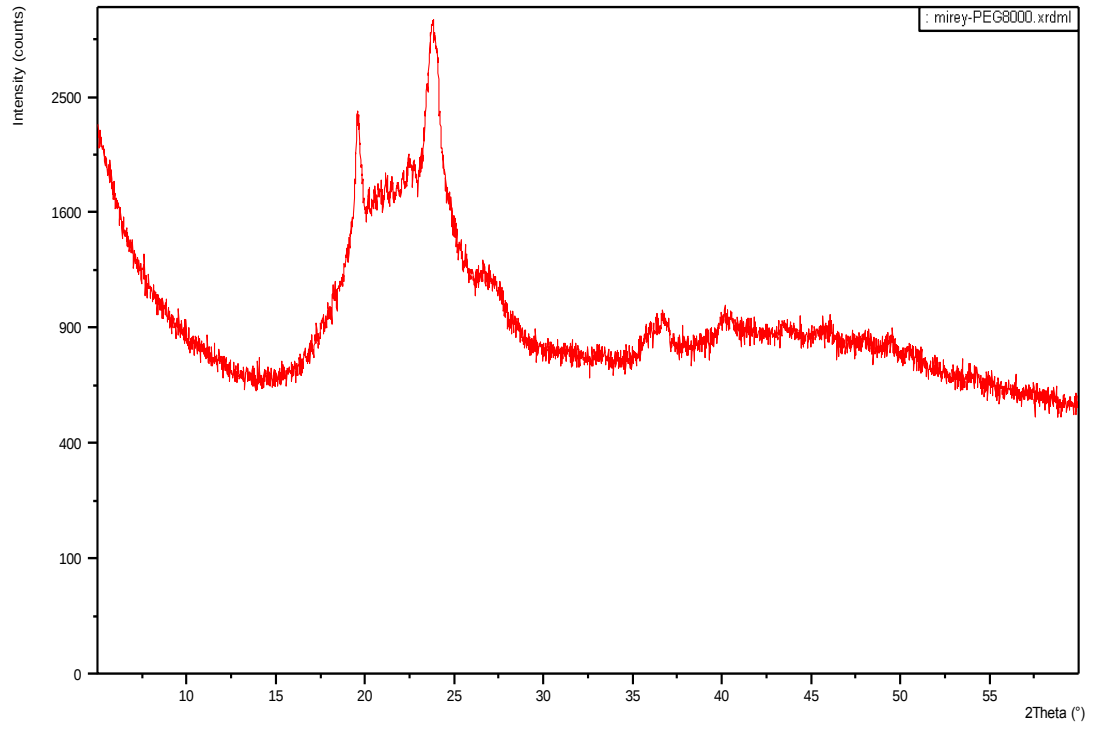
Şekil E.4 : PU-3000-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



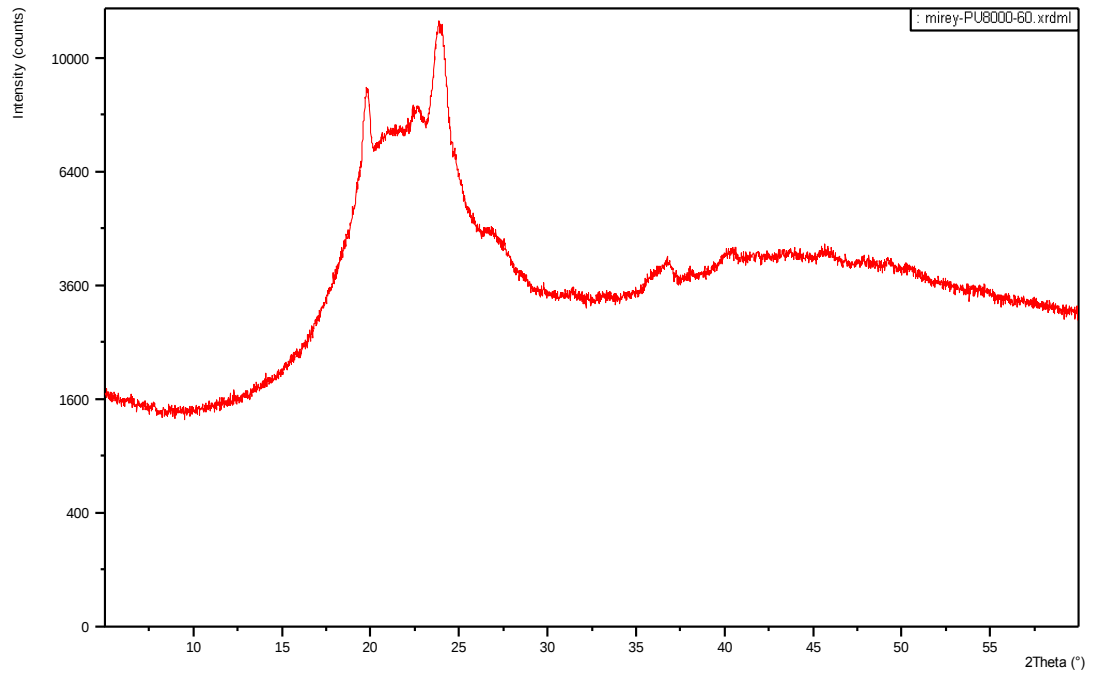
Şekil E.5 : PU-3000-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



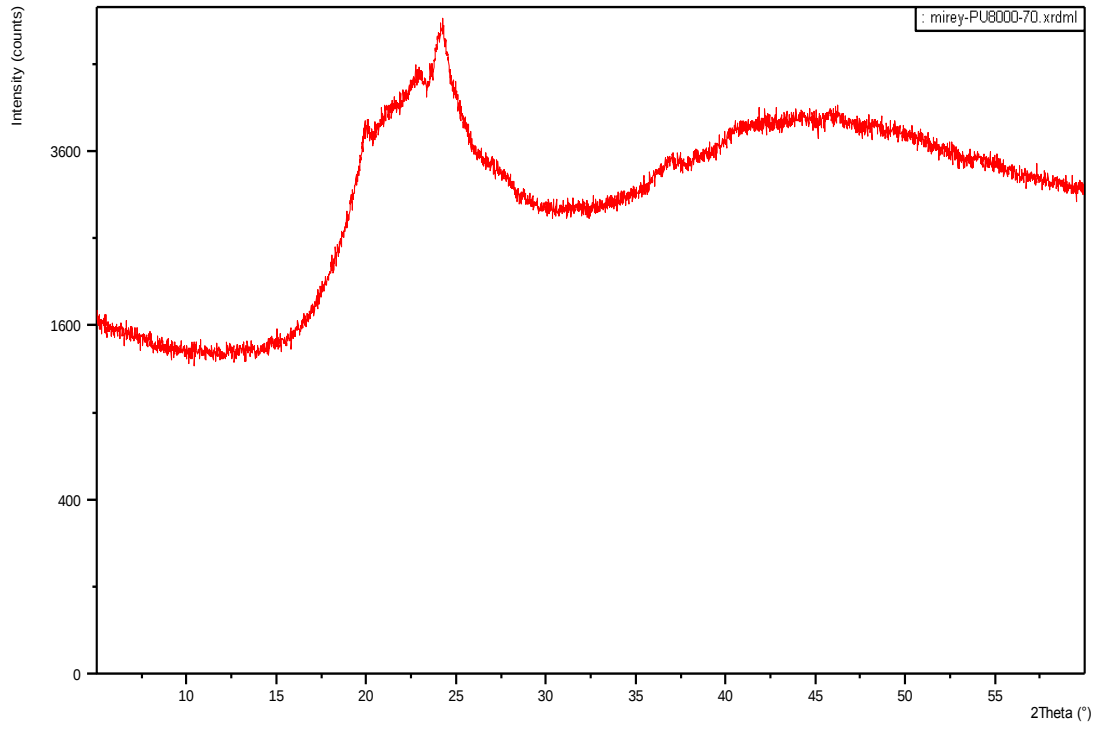
Şekil E.6 : PU-3000-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil E.7 : PU-8000-50 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil E.8 : PU-8000-60 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.



Şekil E.9 : PU-8000-70 kodlu poliüretan filmin XRD deseni.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mirey Bonfil

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 1986

Adres: Bostancı/İstanbul/Türkiye

E-Posta: mirb86@yahoo.com

Lisans: İTÜ Kimya Bölümü & Kimya Mühendisliği Bölümü (Çift Anadal Programı)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- İTÜ 2009 Kimya Bölümü Birincisi
- İTÜ 2010 Kimya Mühendisliği Bölümü Birincisi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Citak, C., Yavuz, I., Bonfil, M. ve Guner, F.S., 2011: Viscoelastic and thermal behavior of polyurethane films prepared as a shape memory polymer. *European Polymer Congress*, Haziran 26- Temmuz 1, 2011, Granada, İspanya.
- Bonfil, M., Sirkecioglu, A. ve Guner, F.S., 2011: Synthesis and Characterization of Castor Oil/PEG-Based Shape Memory Polyurethanes for Tailored Transition Temperature Close to Human Body Temperature. *Polymers for Advanced Technologies*, (incelemede).