

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZWİTTERİYONİK HİBRİT POLİÜRETAN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem SADIK

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

HAZİRAN 2021

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZWİTTERİYONİK HİBRİT POLİÜRETAN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özlem SADIK
(36183613012)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

HAZİRAN 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e,

Çalışmamın en başından beri beni her konuda yönlendiren, bıkmadan tüm sorularıma cevaplar veren ve tezin son aşamasına kadar destek olan değerli hocam Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Tüm laboratuvar çalışmalarım esnasında tecrübelerini bende esirgemeyen doktor adayım İmren ÖZCAN'a,

Tezimde görev alan jüri üyeleri Prof. Dr. Burhan ATEŞ ve Prof. Dr. Ülkü YILMAZ'a çalışmamda verdikleri destek ve geri bildirimlerden dolayı,

Tezimin analiz sürecinde beni sıkıntılı bekleyiştten son anda kurtaran Dr. Fatma Bilge Emre'ye,

Tezin uygulama aşamasında FYL-2019-1813 projesi kapsamında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine,

Öğrenmenin hiçbir zaman yaşı olmadığını her fırsatta bize gösteren, kendini yenileyen ve bize rol model olan canım rahmetli babam Davut ÖZÇELİK'e,

Sürekli yanımda olan ve beni yüksek lisans yapmaya teşvik eden sevgili annem Emine ÖZÇELİK'e,

Tanıdığım ilk günden beri her konuda yanımda olan ve beni daima destekleyen canım eşim Olgun SADIK'a,

Ve en önemli teşekkür; beni dünyanın en mutlu insanı yapan, bana her zaman mükemmel anne olduğumu hissettiren hayat enerjilerim kızlarım Gülce SADIK ve Hazel SADIK'a,

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Zwitteriyonik Hibrit Poliüretan Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığıın bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Özlem SADIK



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	vi
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Su Bazlı Poliüretanlar	3
2.2 Zwitteriyonik Polimerler	4
2.3 Zwitteriyonik Poliüretanlar.....	5
2.4 Zwitteriyonik Poliüretanlar Uygulama Alanları.....	6
2.4.1 Biyo kirlenme önleyici zwitteriyonik poliüretan kaplamalar.....	7
2.4.2 Zwitteriyonik polimer esaslı hidrojeller.....	8
2.4.3 Membran ayırma teknolojisinde zwitteriyonik polimer uygulamaları.....	9
2.4.4 Deniz ürünlerinin kaplamaları (Marine Coating).....	10
2.4.5 Vasküler doku mühendisliğinde zwitteriyonik poliüretan.....	11
2.5 Zwitteriyonik Poliüretanlar Analiz Yöntemleri.....	12
2.5.1 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	13
2.5.2 Elementel analiz (CHNS).....	15
2.5.3 Termal analiz yöntemleri (TGA, DSC, DTA).....	15
2.5.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	16
2.5.5 Taramalı elektron mikroskobu ve X-ışınları analizörü (SEM-EDX).....	18
3. METOD.....	19
3.1 Materyal.....	19
3.2 Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler.....	20
3.3 Genel Sentez Prosedürü.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1 PEG 8000, HDI, APTES ve 1,3-PS Kullanılarak Üretilen Hibrit, Zwitteriyonik PU Yapılarının Karakterizasyonu.....	25
4.2 PEG 8000, IPDI, APTES ve 1,3-PS Kullanılarak Üretilen Hibrit, Zwitteriyonik PU Yapılarının Karakterizasyonu.....	35
5. SONUÇ VE BULGULAR.....	46
KAYNAKÇA.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: Zwitteriyonik poliüretan sentezinde kullanılan kimyasallar	19
Çizelge 3.2: Zwitteriyonik yapılı PU sentezinde kullanılan kimyasalların molar oranları	22
Çizelge 4.1: HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların elementel analiz tablosu	26
Çizelge 4.11: IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların elementel analiz tablosu	36



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Poliüretan çeşitleri ve uygulama alanları.....	1
Şekil 1.2 : PSBMA ve PCBMA kimyasal yapıları.....	2
Şekil 2.1 : Su bazlı poliüretan dispersiyonu hazırlanması.....	3
Şekil 2.2 : Fosfonobetainler (I), sülfobetainler (II), pridinkarboksilat (III), ammoni-sülfonimidler (IV).....	4
Şekil 2.3 : Basitleştirilmiş poliamfolit (a) ve polizwitteriyon (b) gösterimi.....	5
Şekil 2.4 : İyonik grubların polizwitteriyondaki olası dağılımları.....	5
Şekil 2.5 : En sık kullanılan zwitteriyonik yapılar.....	6
Şekil 2.6 : Sülfobetainin PU yüzeyine ozonizasyon yöntemi ile modifiye edilmesi.....	12
Şekil 2.7 : Klasik poliüretan yapısına ait FTIR spektrumu.....	14
Şekil 2.8 : Klasik poliüretan sentezi XRD spekturmu.....	17
Şekil 3.3 : HDI bazlı zwitteriyonik PU sentez şeması.....	23
Şekil 3.4 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU sentez şeması.....	24
Şekil 4.2 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların FTIR spektrumu.....	27
Şekil 4.3 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların XRD spektrumu.....	28
Şekil 4.4 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların TGA termogramı.....	29
Şekil 4.5 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların DTA sonuçları.....	30
Şekil 4.6 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların DSC diyagramı.....	31
Şekil 4.7 : HDI bazlı saf PU yapıların SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.8 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.9 : HDI bazlı saf PU yapısının EDX spektrumu.....	34
Şekil 4.10 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının EDX spektrumları.....	35
Şekil 4.11 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının FTIR spektrumları.....	37
Şekil 4.12 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının XRD spektrumları.....	38
Şekil 4.13 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının TGA termogramı.....	39
Şekil 4.14 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının DSC diyagramı.....	40
Şekil 4.15 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının DTA sonuçları.....	41
Şekil 4.16 : IPDI bazlı saf PU yapısının SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.17 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.18 : IPDI bazlı hibrit PU yapıların55ın EDX spektrumu.....	44
Şekil 4.19 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının EDX spektrumu.....	45

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

PSBMA	: Poli(sulfobetain metakrilat)
PCBMA	: Poli(karboksibetain metakrilat)
SB	: Sülfobetain
CB	: Karboksibetain
PB	: Fosfobetain
PMPC	: Poli (2-metakrililoksietilfosforilkolin)
PVDF	: Poli (viniliden florür)
PA	: Poliamid
PVC	: Poli (vinil klorür)
PP	: Polipropilen
PES	: Poli (eter sulfon)
PSB	: Polisulfobetain
PEG	: Polietilenglikol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi
CHNS Analizi	: Elementel analiz
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	: Termogravimetrik Analiz cihazı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
PU	: Poliüretan
PEU	: Polyester bazlı poliüretan
PCU	: Polyester bazlı poliüretan
IPDI	: Izoforan diizosiyanat
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
PS	: 1,3- Propan Sültan
PEG 8000	: Polietilen glikol (8000)
TEA	: Trietilamin

APTES	: 3- Aminopropil trietoksisilan
DBTDL	: Dibutiltin dilaurat
NMP	: 1-Metil-2-pirolidon
MEK	: Metil etil keton
Pg8-HDI	: APTES içeren PEG 8000 ve HDI temelli hibrit PU
Pg8-HDI-%5PS	: %5 1,3-PS içeren PEG 8000, HDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8-HDI-%10PS	: %10 1,3-PS içeren PEG 8000, HDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8-HDI-%15PS	: %15 1,3-PS içeren PEG 8000, HDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8-HDI-%20PS	: %20 1,3-PS içeren PEG 8000, HDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8- IPDI	: APTES içeren PEG 8000 ve IPDI temelli hibrit PU
Pg8- IPDI -%5PS	: %5 1,3-PS içeren PEG 8000, IPDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8- IPDI -%10PS	: %10 1,3-PS içeren PEG 8000, IPDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8- IPDI -%15PS	: %15 1,3-PS içeren PEG 8000, IPDI ve APTES temelli hibrit PU
Pg8- IPDI -%20PS	: %20 1,3-PS içeren PEG 8000, IPDI ve APTES temelli hibrit PU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZWITTERİYONİK HİBRİT POLİÜRETAN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özlem SADIK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

61+IX sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu çalışmanın amacı biyomedikal uygulamalar için uygun antibakteriyel ve antifouling özelliklere sahip hibrit poliüretan yapıların sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesidir. Bu hedefler doğrultusunda öncelikle polietilen glikol 8000 (PEG 8000), 2,2-bis(hidroksimetil) propiyonik asit (DMPA), trietilamin (TEA) ve 3- aminopropil trietoksisilan (APTES) kullanarak iki farklı izosiyanat ile iki farklı yapıda hibrit poliüretanlar sentezlenmiştir. Daha sonra bu poliüretan yapıları üzerine %5, %10, %15 ve %20 olacak şekilde 1,3-propan sulton (1,3-PS) modifikasyonları yapılmıştır. Bu sayede sekiz farklı yapıda zwitteriyonik hibrit poliüretan yapısı elde edilmiştir. Sentezlenen poliüretanlar fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR), x-ışınları difraktometresi (XRD) ve elementel analizleri ile karakterize edilmiştir. Termal özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC) ile belirlenmiştir. Yüzey özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını analizörü (EDX) ile incelenmiştir.

Sentezlenen yapıların gerçekleştirilen modifikasyona bağlı olarak kükürt içeriklerindeki artış tespit edilmiştir. Ayrıca yarı kristalin formasyondaki poliüretan yapısı modifikasyonla beraber amorf formasyona dönüşüm sağlamıştır. Ayrıca film özellikleride bu dönüşümle birlikte iyileşme gözlemiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Hibrit polimer, Zwitteriyonik polimer, Yüzey modifikasyonu, Antibakteriyel.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF ZWITTERIONIC HYBRID POLYURETHANE AND EXAMINING ITS PROPERTIES

Özlem SADIK

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

61+IX pages

2021

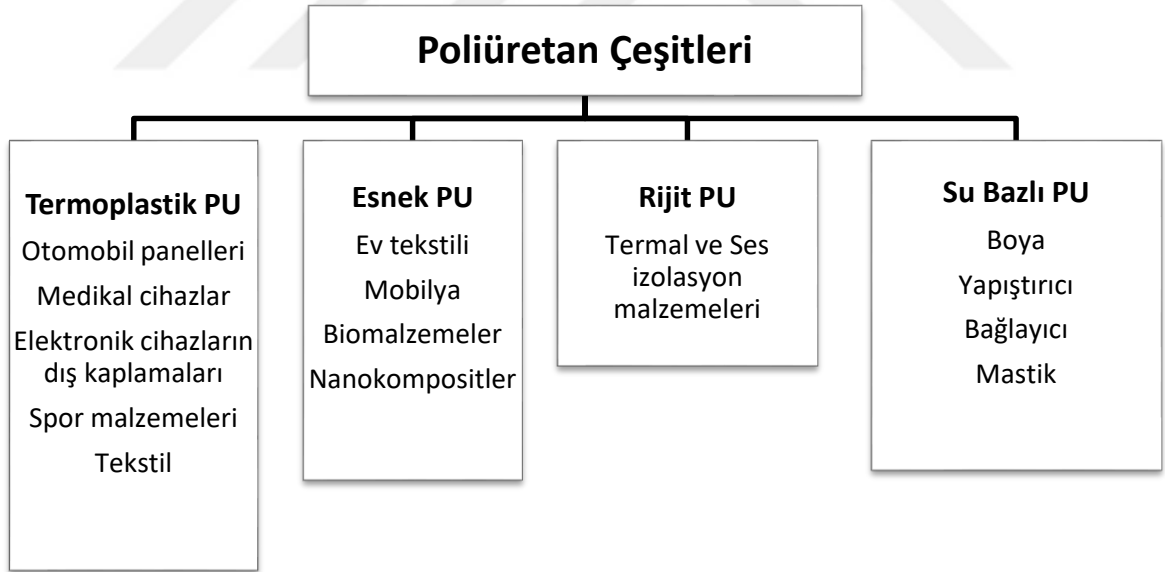
Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

The aim of this study is to synthesize and examine the structural properties of hybrid polyurethane structures with antibacterial and antifouling properties suitable for biomedical applications. In line with these goals, firstly, hybrid polyurethanes with two different structures were synthesized with two different isocyanates using polyethylene glycol 8000 (PEG 8000), 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA), triethylamine (TEA) and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). Following, 1,3-propane sultone (1,3-PS) modifications were made on these polyurethane structures at 5%, 10%, 15% and 20%. In this way, eight different zwitterionic hybrid polyurethane structures were obtained. The synthesized polyurethanes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and elemental analysis. Thermal properties were determined by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The surface properties were investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive x-ray analyzer (EDX). Depending on the modification of the synthesized structures, an increase in the sulfur content was determined. In addition, the polyurethane structure in semi crystalline formation transformed into amorphous formation with modification. In addition, the film properties also improved with this transformation.

Keywords: Polyurethane, Hybrid polymer, Zwitterionic polymer, Surface modification, Antibacterial.

1. GİRİŞ

Poliüretanlar (PU) ayarlanabilir özelliklerinden dolayı polimerik malzemeler arasında özel bir yere sahiptir. Özgün mekaniksel, fiziksel, biyolojik ve kimyasal çeşitlilikleri sayesinde farklı alanlarda kullanılmak üzere birçok uygulama alanı mevcuttur (Akindoyo et al., 2016). Şekil 1.1'de önemli poliüretan çeşitleri ve uygulama alanları görülmektedir (Szycher, 1999). Son yıllarda biyomedikal malzemelerde poliüretan içerikli polimerik malzemelerin kullanılması araştırmacıları yeni nesil poliüretanlar geliştirmeye yöneltmiştir. Zwitteriyon gruplar içeren bu polimer türleri biyomedikal ve mühendislik uygulamalarında yeni nesil malzemeler olarak ilgi görmektedirler (Hsu, Tseng, & Lin, 2010). Genel olarak biyoyumluluğu ve antifouling özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Antibakteriyel özellikleri ile ilgili çalışmalar hala devam etmektedir.

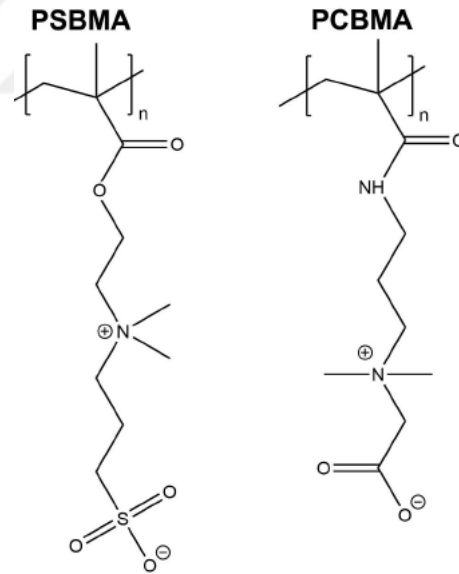


Şekil 1.1 : Poliüretan çeşitleri ve uygulama alanları

Zwitteriyonik polimerler moleküler zincirdeki eşit miktarda bulunan anyonik ve katyonik grupları ile karakterize edilirler. Bu karakteristik durum polimere yüksek hidrofiliklik ve antifouling özellik katarak protein adsorpsiyonuna, bakteriyel tutunma ve

biyofilm oluşumu gibi negatif durumlara karşı yapıya direnç kazandırır. Bu çok yönlü faydalarından dolayı endüstriyel, biyolojik ve medikal alanda birçok uygulaması mevcuttur (Zheng, Sundaram, Wei, Li, & Yuan, 2017). Örneğin endüstriyel olarak deniz üzerinde kullanılan malzemelerde, biyomedikal implantlarda ve vücut sıvıları ile temas eden sensor ve ilaç taşıma sistemlerinde antifouling ajanı olarak kullanılmaktadır.

Zwitteriyonik polimerler kimyasal yapılarına göre polibetain ve poliamfolit olarak iki gruba ayrılmıştır. Polibetainlerde katyonik ve anyonik yapı aynı monomer birimi üzerinde yer almaktadır ve net yük sıfırdır. Şekil 1.2’de verilen poli (sülfobetain metakrilat) (PSBMA) ve poli(karboksibetain metakrilat) (PCBMA) yapılar polibetainlere örnek olarak verilebilir (Lalani & Liu, 2012). Poliamfolitlerde ise zıt yükler farklı monomer birimleri üzerinde yer almaktadır ve net bir yüke sahiptirler. 2- (dimetilamino) etil metakrilat, metil metakrilat blok kopolimer (DMAEMA-MAA) (Lowe, Billingham, & Armes, 1997) ve zwitteriyonik peptitler bu gruba örnek verilebilir (Ye et al., 2015). Zwitteriyonik yapıları poliüretanlar zwitteriyonik fonksiyonlu diollerden sentezlenmektedirler (Ma, Zhou, Wu, & Zhang, 2011).

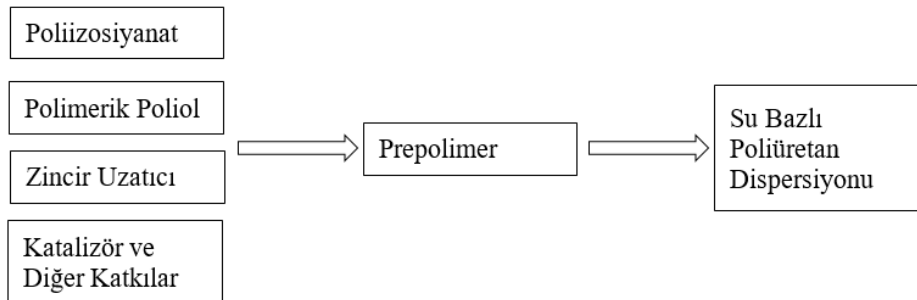


Şekil 1.2 : PSBMA ve PCBMA kimyasal yapıları

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Su Bazlı Poliüretanlar

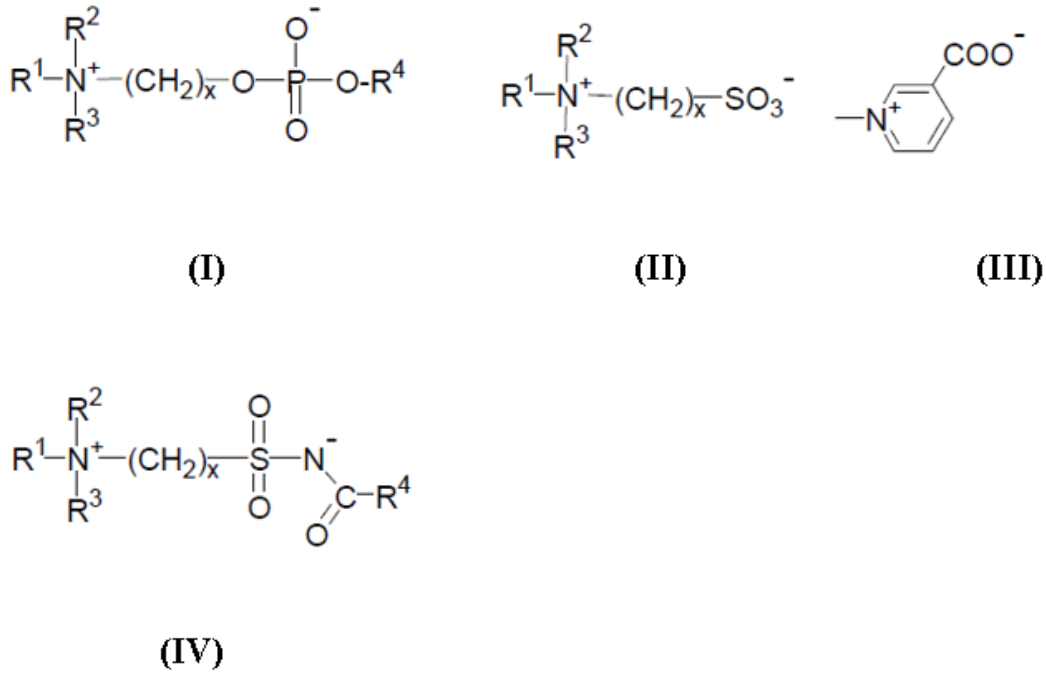
Su bazlı poliüretanlar hidrofilik grupların (sülfanat, karboksilat, kuaterner amonyum tuzu ya da hidrofilik segmentler) zincire dahil edilmesi ile elde edilen suda çözünebilen polimerlerdir (X. Liu, Hong, & Chen, 2020). Geleneksel organik solvent içerikli poliüretanlar ile karşılaştırıldığında su bazlı poliüretanlar çevre dostu, güvenilir, mükemmel uyumluluk ve ayarlanabilir özellikler sergilemektedir (X. Liu et al., 2020). Ayrıca bu çeşit poliüretanlar üstün film oluşturma kapasitesine, yüksek vizkoziteye, düşük sıcaklık direncine ve daha düşük maliyetlere sahiptir (Lee, Lee, & Kim, 1997). Klasik poliüretanların çevreye olan zararlarının farkındalığı arttıktan sonra su bazlı poliüretanların kullanım alanları daha genişlemekte boya sektöründe, yapıştırıcılarda ve baskı mürekkeplerinde kullanımı artmaktadır (Wang, Zhu, & Qu, 2017). Su bazlı poliüretan (Şekil 2.1) dispersiyonları diğer reçineler ile karıştırılarak düşük maliyetlerde yüksek performans sergileyerek büyük bir uygulama alanı oluşturarak endüstride ve günlük alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Yen & Kuo, 1996; Zhiguo, Qiaolong, & Dening, 2003). Su bazlı PU zincir üzerinde bulunan anyonik, katyonik, zwitteriyonik ya da non-iyonik gruplara göre sınıflandırılır. Aynı zamanda sert ve yumuşak segmentlerin tekrarlarından meydana gelen blok yapılı moleküllerdir. Genel olarak sert segment; izosiyanatın karbamat veya üre gibi polar gruplar içeren poliöl ve hidrofilik zincir uzatıcısı ile reaksiyonu sonucu oluşur. Polar gruplar sert segmentlerin birbirine bağlanmasını sağlayan güçlü moleküler arası bağlanma kuvvetlerine sahiptirler. Yumuşak segment polieter, polyester poliöl ya da düşük moleküler ağırlıklı poliöl kısımlarından oluşmaktadır. Bu kısım sert segmentle çapraz bağlanır ve zincir üzerinde çoğunluğa sahiptir.



Şekil 2.1 : Su bazlı poliüretan dispersiyonu hazırlanması

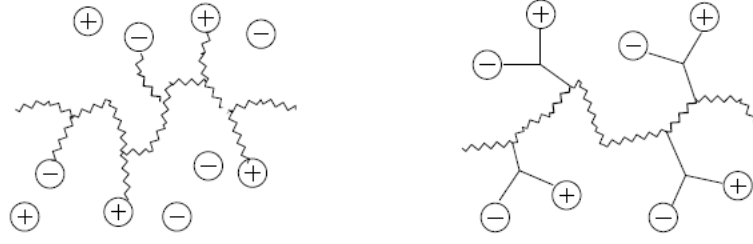
2.2 Zwitteriyonik Polimerler

Zwitteriyonik polimerler ya da başka bir deyişle polibetainler yapısal zincirlerinde eşit sayıda anyonik ve katyonik grup içermekte ve Şekil 2.2’de (Hess et al., 2006) bu yapılar ile ilgili örnekler verilmektedir. Genel olarak yapıya bakıldığında toplam yük sıfır olmasına rağmen polimerler zinciri üzerindeki iyon yüklerinin yoğunluklarından dolayı polimeri karakterize etmeye yardımcı olurlar (Pujol-Fortin & Galin, 1991).



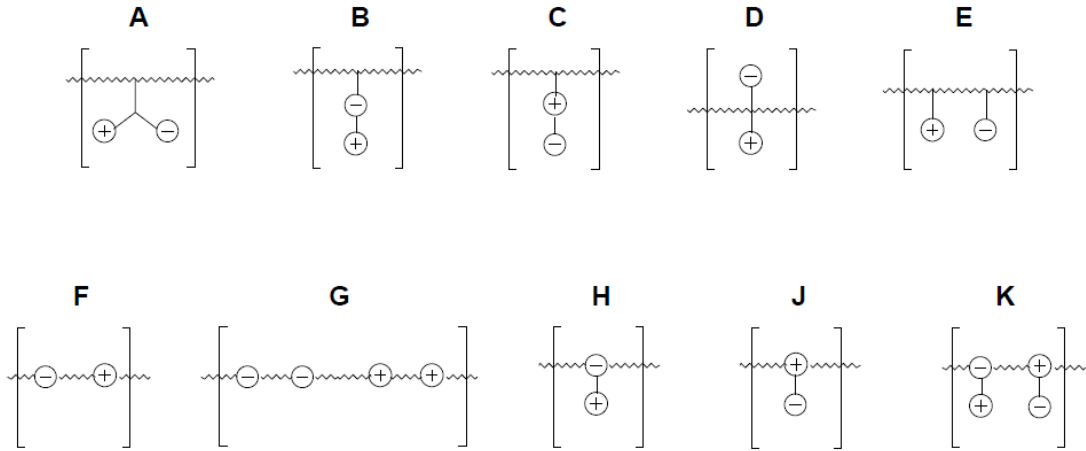
Şekil 2.2 : Fosfonobetainler (I), sülfobetainler (II), pridinkarboksilat (III), ammoni-sülfonimidler (IV)

Yüklerdeki bu yoğunluklarından dolayı yapısal olarak poliamfolitlere benzemektedirler. Her iki polimer yapısında da polimer zinciri üzerinde yüklü yan kollar bulunur. Poliamfolitlerde yükler polimer zincir üzerinde rastgele bir dağılım gösterebilir (Şekil 2.2). Fakat poliamfolitlerde yan kollardaki yük yoğunluğu genelde sıfır değildir ve net bir yüke sahiptirler. Sadece dar bir pH aralığında net yük sıfır olduğunda polizwitteriyonlar gibi davranırlar (Kudaibergenov, Jaeger, & Laschewsky, 2006). Poliamfolitlerde net yük sıfır olmadığı için polianyonik veya polikasyonik davranış sergilerler. Ancak polizwitteriyonlarda net yük sıfır olduğu için hibrit benzeri bir davranış gösterirler (Kudaibergenov et al., 2006).



Şekil 2.3 : Basitleştirilmiş poliamfolit (a) ve polizwitteriyon (b) gösterimi (Laschewsky, 2014)

Polizwitteriyonlarda güçlü Coulomb Etkileşimlerinden dolayı yüksek hidrofilik özelliklere sahiptir (Laughlin, 1991). Ancak bu özelliğinden dolayı tipik bir polielektrolit gibi davranmaz fakat iyon içermeyen polar yapı polimerler ile benzerlik gösterir (Kudaibergenov et al., 2006). Tüm bu özellikler zwitteriyonik polimerleri uzun süreli çürüme ve bozunmaya karşı biyomalzeme ve mühendislik uygulamaları için değerli kılmaktadır.

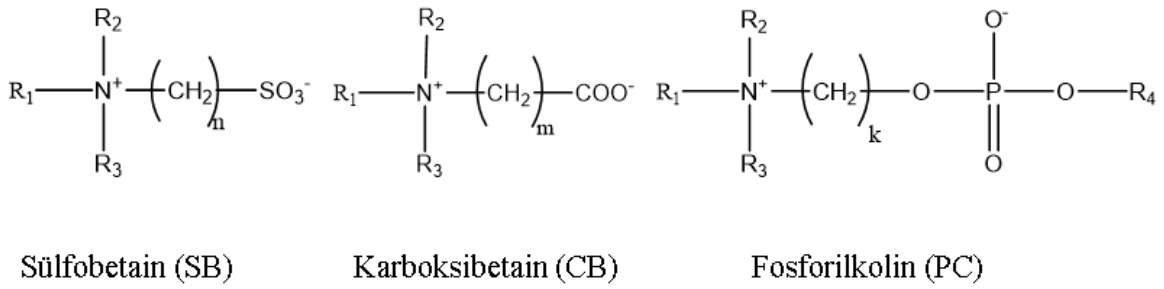


Şekil 2.4 : İyonik grupların polizwitteriyondaki olası dağılımları (Laschewsky, 2014)

2.3 Zwitteriyonik Poliüretanlar

Poliüretan polimer ailesi içerisinde en çok tercih edilen matriks polimerlerden biridir. Poliüretan yapısal olarak sert ve yumuşak segmentlerden oluşmaktadır. Sert segment yapının mekaniksel dayanıklılığını sağlarken yumuşak segment yapıya esneklik kazandırır. Bu durum yüksek mukavemet, kimyasal stabilite, esneklik ve kolay işlenebilirlik gibi birçok

özelliği tek bir moleküler yapıda birleştirir. Ayrıca ürean grubundaki yüksek yoğunluktaki hidrojen bağları da poliüretanın istenilen özelliklere ayarlanmasını sağlar. Bu çeşitlilik sayesinde birçok alana uyarlanma imkânı verir. Fakat klasik poliüretan içerikli medikal implantlar ve cihazlar, su arıtma sistemleri ve tekstil vb. alanlarda kullanılan malzemelerde istenmeyen inflamasyon hala büyük bir sorundur. Yine bu malzemelerde diğer problem ise biyofilm oluşmasıdır. Poliüretan içerikli malzemelerin diğer polimer türlerine göre bakteriyel tutunmanın daha az olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Fakat bu durum biyofilm oluşmasını uzun sürede engelyememektedir.



Şekil 2.5 : En sık kullanılan zwitteriyonik yapılar

Son zamanlarda araştırmacılar belirtilen bu problemlerden dolayı poliüretan içerikli malzemeleri iyileştirmek için alternatif yollar üzerinde çalışmaktadır. Bu çalışmalardan biri yüklü gruplar içeren zwitteriyonik poliüretan sentezidir. Zwitteriyonik polimerler polifosfobetain, polikarboksibetain ve polisülfobetain olarak sınıflandırılır. Şekil 2.5'te bazı zwitteriyonik yapıların açık halleri verilmiştir. Zwitteriyonik poliüretanlar yüklü yapılarından dolayı genel olarak biyoyumluluğu arttırmak ya da antifouling problemini önlemek için kullanılmaktadır.

2.4 Zwitteriyonik Poliüretanlar Uygulama Alanları

Doğada bol miktarda bulunmasına rağmen, sentetik poliamfolitlerin ve polibetainlerin hazırlanması ve araştırılması 1950'lere ve 1960'lara kadar uzanmaktadır. Modern polimerizasyon teknikleri, bunların kolay hazırlanmasına ve ayarlanabilirlik kolaylığına izin vermiştir. Bu nedenle, bu malzemeler ilaç ve gen dağıtımına yardımcı olacak araçlar olarak, antifouling kaplamalar, nanopartiküller ve proteinler için stabilizatörler ve kendi kendini iyileştiren hidrojel malzemeler olarak muazzam bir potansiyele sahiptir.

2.4.1 Biyo kirlenme önleyici zwitteriyonik poliüretan kaplamalar

Biyolojik kirlilik ya da diğer adıyla biyo kirlenme doğada çözülen ancak çeşitli uygulama medikal, denizcilik, tıbbi gibi alanlarda problem oluşturan bir mühendislik sorunudur. Genel anlamda biyo kirlilik yüzeylerde istenmeyen biyolojik maddelerin birikmesidir. Biyolojik kirliliğe ek olarak, inorganik kirlenme, korozyon, kristalleşme, yağ ve buzdan kaynaklanan tortulardan oluşan bir kirlenme çeşitidir. Bu yüzden kirlenme terimi hem biyolojik kirlenmeyi hem de inorganik kirlenmeyi tanımlar. Kirlenmenin türü ve boyutu yerel çevreye, inorganik birikintilere ve organizmalara bağlıdır. Bu tıbbi, denizcilik ve endüstriyel uygulamalar arasında önemli ölçüde farklılık gösterir. Genel olarak, tıbbi biyolojik kirlilik yalnızca biyofilm içerirken, deniz ve endüstriyel biyolojik kirlilik genellikle biyofilm, makro kirlilik ve inorganik kirlenmenin bir kombinasyonunu içerir. Biyolojik kirlilik, tıbbi, denizcilik ve endüstriyel alanlarda önemli sağlık riskleri ve mali kayıplar oluşturmaktadır. Tıbbi biyolojik kirlenme, protez implantlar, biyosensörler, kateterler, diş implantları ve tıbbi ekipman gibi alanlarda oluşur. Sorunlar implant reddi, biyosensörlerin arızalanması ve bulaşıcı hastalıkların yayılmasını içerir. Denizcilik endüstrisindeki biyo kirlilik, genellikle gemilerde ve su altı yapılarında gözle görülür su büyümesinin görüldüğü deniz ortamları ile ilişkilidir. Bu, gemi gövdesi direncini, korozyonu, yakıt tüketimini ve motor gerilimini artırır Elektrik santralleri, su arıtma sistemleri ve yiyecek/içecek endüstrileri gibi alanlarda endüstriyel kirlenme meydana gelir. Sorunlar arasında boru tıkanması, azalan membran akışı, kirli su ve azalan ısı eşanjörü verimliliği bulunmaktadır.

Bu süreçte biyo kirlenme önleyici malzemelere ilgi artmıştır. Biyo kirlenme önleyici malzemeler arasında zwitteriyonik polimerler en etkili grup olarak görülmektedir. Eşit sayıda anyonik ve katyonik gruplar içermesi ve toplam net yükün nötr olması en ilgi çekici özelliklerinden biridir. Bu yüzden iyonik solvasyon ile güçlü hidrasyon katmanlı zwitteriyonik malzemeler memeli hücrelere, proteinlere ve mikroplara karşı direnç gösteren biyolojik kirliliğe neden olan canlılara karşı en iyi biyo kirlenme önleyici malzemelerdir. Araştırmacılar poliüretanın çok yönlü özelliklerini zwitteriyonik yapılar ile birleştirerek biyo kirlenme engelleyici ya da geçiktirici malzemeler geliştirmişlerdir. Sülfobetain (SB), karboksibetain (CB) ve fosfobetain (PB) yan zincir ile zenginleştirilmiş poliüretanlar ilgili çalışmalarda; Coneski ve arkadaşlarının (2012) çalışmasında karboksibetain ile fonksiyonlaştırılmış poliüretan hidrojellerinin bakteriyel birikmeye karşı direnç gösterdiğini

bildirmişlerdir. Bir diğer çalışmada Shen ve arkadaşları (2016) sülfobetain ile modifiye edilmiş poliüretan içerikli polimer fırçalarının antifouling özellikleri arttırdığını göstermişlerdir.

2.4.2 Zwitteriyonik polimer esaslı hidrojeller

Hidrojeller su ile şişen hidrofilik, çapraz bağlara sahip olması nedeniyle çözünmeyen ve tersine çevrilebilen polimerlerdir. Ayarlanabilir mekanik, reolojik ve yapısal özellikleri sayesinde esnek elektroniklerde yaygın olarak kullanılır (D. Dong et al., 2016). Hidrojeller ayrıca gözenekli 3D ağ yapıları ve yüksek su içeriği (>% 80) den dolayı birçok doku ve organların farklı yapısal ve mekanik özelliğine benzediği için mükemmel biyomimetik ve biyouyumlu malzemeler olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bununla birlikte hidrojellerin çoğu ilaç taşıma sistemleri, yapay implantlar ve doku iskeleleri için proteinlerin, hücrelerin ve dokuların tutunması için geliştirilmiştir (Yang, Xue, Carr, Wang, & Jiang, 2011). Zwitteriyonik yapılu poli(karboksi betain metakrilat) (PCBMA) hidrojelleri antifouling özellik gösteren bir kaç polimerlerden biridir. PoliCBMA hidrojelleri poli(hidroksietil metakrilat) (HEMA) hidrojellere kıyasla hücre yapışmasını %90 oranında azaltabilir (Yang et al., 2011). Yapılan bir çalışmada poliCBMA hidrojel ile kaplanmış bir glikoz sensörünün mükemmel algılama kapasitesinin yanında aynı zamanda insan kan serumunda 12 gün boyunca %100 kararlılıkta bozunmadan kaldığı görülmüştür (Mi & Jiang, 2012).

Zwitteriyonik hidrojeller mükemmel hemo-uyumluluk sergilemelerine rağmen, son derece düşük gerilme mukavemetleri nedeniyle kanla temas eden cihazlarda kullanımları için bir engeldir. Poli (2-metakrililoksietil fosforilkolin) (PMPC), poli (karboksibetainmetakrilat) (PCBMA) ve poli (sülfobetain metakrilat) (PSBMA) protein adsorpsiyonuna karşı mükemmel dirençleri nedeniyle iyi bilinen hemo uyumlu zwitteriyonik malzemelerdir. PCBMA hidrojelleri ile hazırlanmış kemik implantlarının 3 aydan sonra iyileşme gösterdiği ortaya konulmuştur. Bu nedenle, küçük çaplı arter değişimleri veya vasküler yamalar için potansiyel malzemelerdir. Bununla birlikte zwitteriyonik polimer hidrojeller güçlü iyonik hidrasyonları nedeniyle düşük mekanik mukavemet özellikle gerilme mukavemeti gösterirler bu durum aynı zamanda zincirler arası etkileşimi de azaltır. Bu durumu ortadan kaldırmak için elektrospin fiber iskele ile güçlendirilmiş SBMA hidrojelleri, hem yüksek gerilme mukavemeti hem de mükemmel hemo uyumluluk elde etmek için bir çözüm olabilir.

2.4.3 Membran ayırma teknolojisinde zwitteriyonik polimer uygulamaları

Membran ayırma teknolojisi atık su arıtma, belediye içme suyu arıtma, çevre mühendisliği ve gıda işleme sistemleri gibi alanlarda; düşük enerji tüketimi, yüksek işleme verimliliği ve ihmal edilebilir çevresel etki nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak ayırma membranları polimer substrata (poli (viniliden florür) (PVDF) (Tu et al., 2015), poliamid (PA) (Zhang et al., 2013), poli (vinil klorür) (PVC) (Zhu et al., 2014), polipropilen (PP) (Ren, Fang, Wan, Ye, & Xu, 2015), poli (eter sulfon) (PES) (Cai, Li, Wan, & Chung, 2016) göre sınıflandırılmıştır. Bu polimerlerin özgün hidrofobikliğinden dolayı filtrasyon süreci biyolojik kirlilik ile sonuçlanır. Membran yüzeyleri organik, koloidal ve diğer kontaminasyonlar ile kolayca kirlenir ve sonuç olarak akışta düşüş ve işletim maliyetlerinde artış görülebilmektedir. Membranın etkinliği dış katmanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilişkilidir ve bu nedenle membran yüzeyinde yapılacak modifikasyonlar membranın performansını pozitif yönde etkileyecektir. Bu iyileştirmelerde en etkili yöntemlerden biri zwitteriyonik yapılarla modifiye edilmiş membranlardır. Bu membran tür diğer yüklü ve nötr yapılarla karşılaştırıldığında protein adsorpsiyonuna en iyi direnci gösterdiği bildirilmiştir (Hadidi & Zydney, 2014). Ayırma membranı yüzeyi hem zwitteriyonik monomer ile hem de polimer ile modifiye edilebilir. Genel olarak zwitteriyonik yapı olarak sulfobetain (SB) ve polisulfobetain (PSB) düşük maliyetleri ve ticari bulunabilirlikleri nedeniyle yaygın olarak membran yüzeyleri modifikasyonunda kullanılmaktadır. Ayırma membranın yüzeyi zwitteriyonik polimer ile aşılama yapılmadan önce ön bir işleme tabi tutulmalıdır. Buradaki amaç polimer substratın eylemsizliğini ve hidrofobik polimer ile zwitteriyonik polimer arasındaki uyumsuzluğu adres göstermek içindir. Bu yüzden polimerin yüzey karakterindeki farklılık nedeni ile farklı substratlar için farklı ön işlem ve aşılama yöntemleri uygulanmaktadır. Örneğin PVDF mekanik özellikleri ve termal ve kimyasal kararlılığından dolayı membran malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Fakat PVDF'nin kendine özgü hidrofobikliği filtrasyon işlemi sırasında biyolojik kirlilik nedeni olur. Bu olumsuz durum zwitteriyonlarla PVDF'nin modifiye edilmesi ile giderilir (C. Dong et al., 2012). PSB fiziksel olarak soğurulmuş serbest radikal aşılama tekniği ile PVDF membran yüzeyine aşılabilir. Ancak PVDF'nin doğal eylemsizliği ve oldukça polar poli (sülfobetain metakrilat) (PSBMA) ile hidrofobik PVDF membranları arasındaki uyumsuzluk nedeniyle ön işleme tabi tutulur. Modifiye edilmiş PVDF membranı modifiye edilmemiş haline düşük biyolojik kirlenme gösterdiği ve aynı zamanda yağlaşmaya karşı

direnç sağladığı görülmüş ve böylece PVDF membranın uzun vadeli kullanımında amid sulfobetain grubunun önemli bir rol oynadığı kanıtlanmıştır (Li et al., 2012).

2.4.4 Deniz ürünlerinin kaplamaları (Marine Coating)

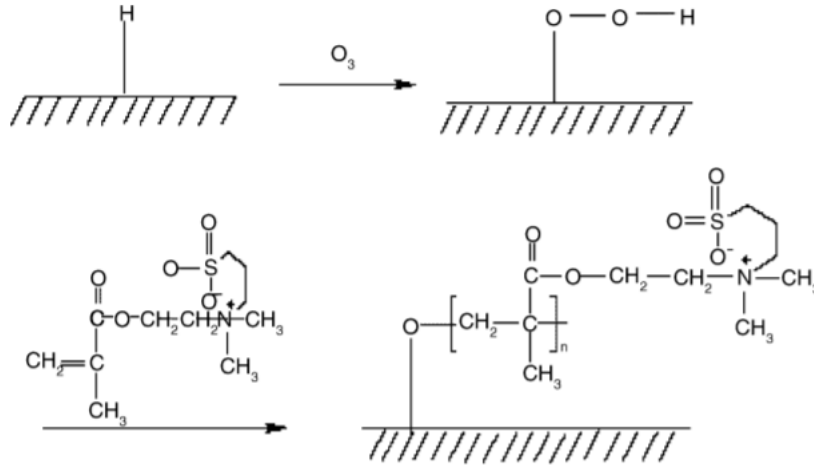
Deniz ürünlerindeki biyolojik kirlilik (biofouling) denizcilik endüstrisi açısından hem ekonomik hem de çevresel sonuçlarından dolayı küresel bir problemdir (Callow & Callow, 2011). Yapılan bir çalışmada Amerika Birleşik Devletleri donanmasının gemilerinin %30'nun biyolojik kirlilikten dolayı gövde bakımı 56 milyon dolar olarak tespit edilmiştir ve bu durumun biyolojik kirliliğin büyük bir problem olduğunu göstermiştir (Schultz, Bendick, Holm, & Hertel, 2011). Biyolojik kirliliği engellemek için üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar toksik kaplamalar, kirlilik salıcı kaplamalar (fouling release coating) ve kirlilik önleyici (antifouling) kaplamalardır. Geleneksel kaplama yönteminde yüzey biyolojik kirliliğe neden olan canlıların tutunmasını engellemek için kalay gibi toksik maddeler ile boyanmaktadır. Kalay kaplamaları bir süre sonra yasaklanmış yerini bakır kaplamalara bırakmıştır. Diğer yöntem polidimetilsiloksan (PDMS) içerikli elastik kaplamalar olan kirlilik salıcı kaplamalardır. Bu yöntemde kirlilik salıcı kaplama ile kaplanmış yüzeye tutunan kirler suyun akış kuvveti ile beraber serbest kalırlar. Ancak bu yöntemin bazı dezavantajları mevcuttur: Bunlar, a) hidrofobik olmasından dolayı daha fazla kirliliğe meyillidir, b) düşük yüzey enerjileri nedeniyle yüzey uygulamaları zordur, c) mekanik olarak dayanıklılığı azdır (Atlas & Callow, 2003; Molino, Campbell, & Wetherbee, 2009). Biyo kirlilik önleyici üçüncü alternatif olan kirlilik önleyici kaplamalar son zamanlarda yeşil kimya tanımı altında biyosit kullanımını engelleyici özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu kaplama türünde amfifilik ya da hidrofilik özellikleri taşıyan malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler kendi kendilerine çapraz bağlanarak ya da elastomerik bir yüzeye kaplanarak biyo kirliliğin oluşmasını ve kirliliğin tutunamaması sonucu tekrardan çevreye salınmasını engeller (Gudipati, Greenlief, Johnson, Prayongpan, & Wooley, 2004; Krishnan et al., 2006). Bu malzemelerin alt yapısı polietilenglikol (PEG)'e dayanmaktadır. Fakat PEG kararsız bir yapıya ve eter bağlarının varlığından dolayı da bozunmaya yatkın olduğundan bu yapının zwitteriyonik özellik taşıyan diğer yapılar ile modifiye edilmesi ile daha kararlı hale getirilerek biyo kirlilik engelleyici uygulamalarda kullanılması amaçlanmaktadır. Zwitteriyonik polimer kaplamaları PEG'in hirojen bağlarına dayalı etkileşimlerine kıyasla iyonik etkileşimler ile suya bağlanarak elektrostatik yüklü hidrasyon özellik gösterirler (Chen, Zheng, Li, & Jiang, 2005).

2.4.5 Vasküler doku mühendisliğinde zwitteriyonik poliüretan

Kardiyovasküler implantlar, özellikle sentetik polimerlerden yapılan vasküler greftler, kardiyovasküler hastalıkların tedavisinde geniş klinik uygulamaları bulunmaktadır. Bununla birlikte, özellikle restenoz ve trombüs oluşumunun neden olduğu olumsuz vakaları da mevcuttur. Bu problemleri çözmeyi amaçlayan sentetik vasküler greftlerin yüzey modifikasyonuna yönelik çeşitli yaklaşımlar, yapay vasküler greftlerin hem hemo-uyumluluğunu hem de uzun vadeli açıklığını iyileştirmek için kullanılmıştır. Hidrofilik moleküller kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonu, hemo-uyumluluğu artırabilir, ancak bu başlangıçtaki vasküler endotel hücre yapışmasını sınırlayabilir. Bu nedenle, spesifik peptidler ve biyomoleküller ile bu greftlerde endotelizasyonun iyileştirilmesi araştırmacılar için heyecan uyandıran yeni bir alan olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle poliüretan greftlerdeki yüzey modifikasyonunu ve endotelizasyonu iyileştirmek için çeşitli teknikler PEG ve zwitteriyonlar ile sağlanmıştır (Adipurnama, Yang, Ciach, & Butruk-Raszeja, 2017). PU'lar biyouyumlulukları ve mekanik özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen biyo malzemelerden biridir (Bergmeister et al., 2015). Polieter poliüretan ilk PU içerikli biyo malzemedir. Bu malzemeler, uzun implantasyonlarda yüksek elastikiyet, biyouyumluluk, esneme yoğunluğuna direnç ve iyi kararlılık sağlamıştır. Polieter bazlı poliüretanlar in vitro hidrolitik bozunma testlerinde gerçekten de polyester bazlı poliüretanlardan (PEU) ve poli(karbonat üretanlardan) (PCU) daha karardır. Ancak in vivo çalışmalardaki oksidatif ortamlarda enzimatik saldırı altında, özellikle yüksek stres altında önemli ölçüde daha hızlı bozdukları görülmektedir. Bu yüzden polieter bazlı poliüretanlar uzun süreli medikal uygulamalarda kullanılamayabilir. Bunun yerine PEG ve zwitteriyonlar ile iyileştirilmiş poliüretanlar uzun implantasyonlar için çözüm olabilir. PU biyolojik, kimyasal veya fiziksel yöntemler kullanılarak yüzey modifikasyonu sağlanabilir. Yüzey modifikasyonu, monomerlerin radyasyonla aşılması, kimyasal modifikasyon, biyolojik moleküllerin immobilizasyonu ve silanizasyon yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu tekniklerle PU yüzeyleri, PEG, sülfobetain monomerleri ve hidroksil grupları içeren moleküller kullanılarak modifiye edilmiş ve hemo-uyumlulukları artırılarak uzun süreli implantasyonlara imkan sağlamıştır.

Zwitteriyonik betainler (CB, PB, SB) sudaki elektrostatik ve hidrojen bağının neden olduğu hidrasyon yoluyla baş gruplarının çevresinde sıkıca bağlanmış ve yapılandırılmış bir su tabakası oluşturur, böylece protein adsorpsiyonunu ve trombosit yapışmasını azaltır. Böylece pıhtılaşma kademesini ve bağışıklık iltihabını etkili bir şekilde kontrol edecektir.

Yuan ve diğ erleri tarafından ozonla indüklenen polimerizasyon ile bir PU vasküler kateter yüzeyine zwitteriyonik bir sülfobetain monomeri aş ılanmı ş tır.



Ş ekil 2.6 : Sülfobetainin PU yüzeyine ozonizasyon yöntemi ile modifiye edilmesi

Bu çalışmanın amacı, bir zwitteriyonik sülfobetain monomeri olan N, N-dimetil-N metakriloksietilN- (3-sülfopropil) amonyum (DMMSA) aş ılarak ozonizasyon yöntemi kullanarak PU vasküler kateter diliminin yüzeyini modifiye etmektir. Aş ılanan filmlerin kan uyumluluğ u, plateletten zengin plazma (PRP) trombosit yapış ma çalışması ile değ erlendirilmi ş ve referans olarak PU vasküler kateter (PUVC) kullanılarak trombosit morfolojisini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmı ş tır. Sonuç olarak PRP ile 37 °C'de 120 dakika inkübe edilen aş ılanmı ş PUVC diliminde trombosit tutunumu gözlenmemi ş tir. Bu yeni zwitteriyonik sülfobetain aş ılanmı ş PUVC'nin geliştirilmi ş antitirojenisiteye sahip olması önemli bir çıkarımdır (Yuan et al., 2004).

2.5 Zwitteriyonik Poliüretanların Analiz Yöntemleri

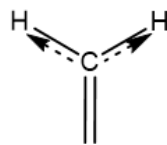
Zwitteriyonik poliüretanlar son zamanlarda polimerik malzeme sınıfında ortaya çıkan yeni nesil polimer gruplarından biridir. Biyomedikal ve mühendislik alanında birçok uygulamaları mevcuttur. Bu yüzden yapılarının analiz ve karakterizasyonu için birden fazla yöntem ve cihaz kullanılmaktadır. Genel olarak klasik poliüretan(PU) karakterizasyonunda kullanılan teknikler zwitteriyonik yapıların tespitinde de uygulanmaktadır. Klasik PU yapısal karakterizasyonu için kullanılan cihaz ve tekniklerin başlıcaları Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR), elementel analiz (CHNS Analizi), Nükleer Manyetik

Rezonans (NMR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). Termal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazlar is Termogravimetrik Analiz cihazı (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazları ile klasik PU karakterizasyonu sağlanabilmektedir. Ayrıca malzemenin kristallografik özelliklerinin belirlenmesinde X-Işınları Difraktometresi (XRD) kullanılmaktadır. Malzeme üzerindeki elementel kompozisyonu tayin etmek için SEM ile birlikte kullanılan Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü (EDX) yine karakterizasyon tayini için kullanılan bir diğer yöntemdir. Polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde kullanılan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) poliüretan türevlerinin tayininde en çok kullanılan cihazlardır.

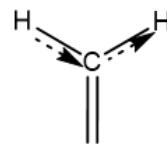
2.5.1 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi yöntemi, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. FTIR spektroskopisi daha uzun dalga boyuna ve görünür ışıktan daha düşük frekansa sahip olan ve kızılötesi radyasyona (IR) maruz bırakılan bir numunenin moleküler yapısında bulunan bağlar arası etkileşimleri esas olarak ölçüm yapan bir cihazdır. Elektromanyetik ışık dizisinin kızılötesi bölgesi 14.000 cm^{-1} ile 40 cm^{-1} arasındadır ve bu bölge yakın (14.000 cm^{-1} - 4.000 cm^{-1}), orta (400 cm^{-1} - 4.000 cm^{-1}) ve uzak (40 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) olmak üzere üç farklı infrared bölgeye ayrılmıştır (Skoog, Holler, & Crouch, 2017). Yakın infrared alandaki ışınlar organik molekülün titreşimsel ve dönme enerjilerini etkilerken, uzak infrared alandaki ışınlar ise molekülün dönme enerjisini etkiler. Bunun sonucunda 4000 - 400 cm^{-1} dalga boyu arasında bu enerji değişikliklerini gerçekleştiren ışınlar ait bantlar ortaya çıkar. Bu bantların tanımlanmasında titreşim hareketlerini bilmek gerekmektedir. Titreşim hareketleri gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Gerilme titreşimleri: İki atomun ortak eksen boyunca birbirine doğru yaklaşması veya uzaklaşmasıdır. Bu durum yapıda asimetrik veya simetrik bir gerilme durumu oluşturur.

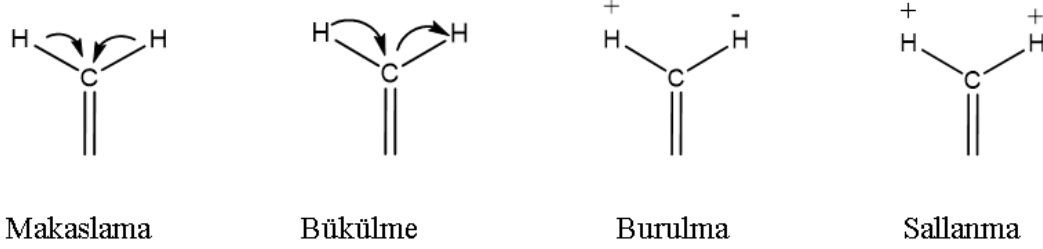


Simetrik gerilme

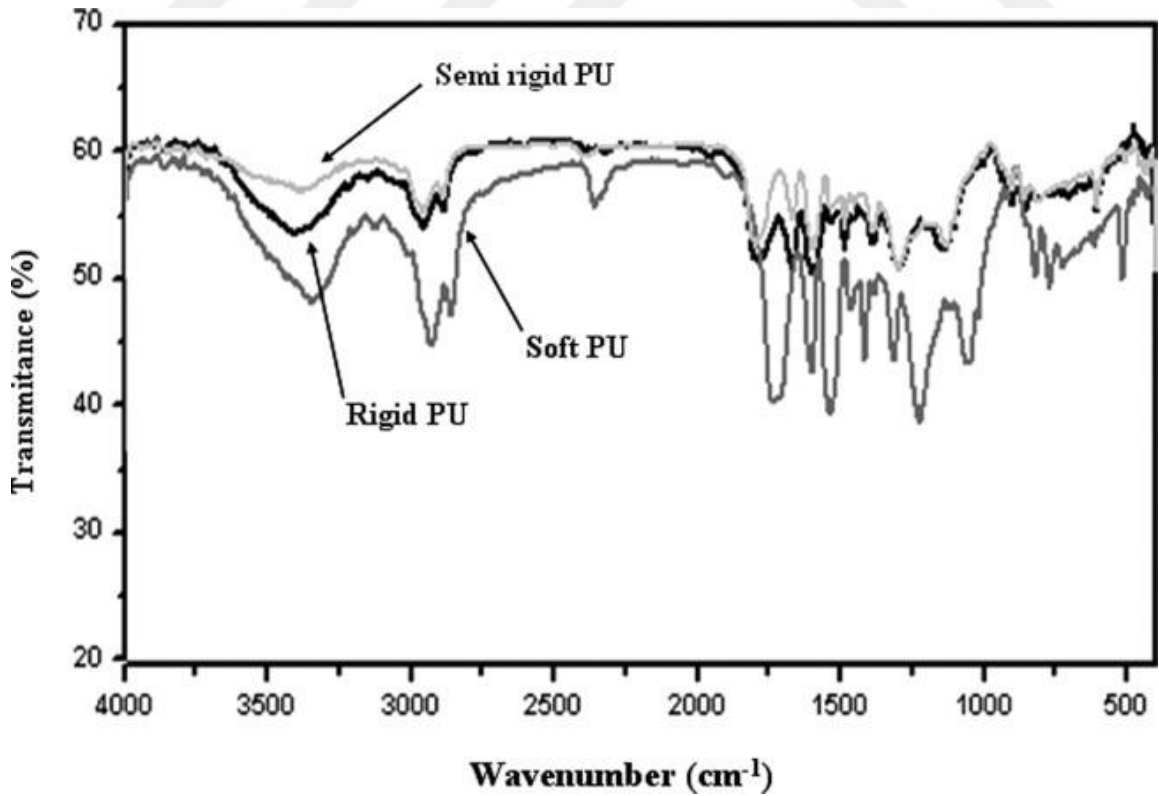


Asimetrik gerilme

Eğilme titreşimleri: Atomlar arasındaki bağların açısal değişimleriyle ilgilidir ve makaslama, düzlem içi bükülme, düzlem dışı sallanma ve burulma olmak üzere dört gruba ayrılmıştır.



Şekil 2.7’de zwitteriyonik poliüretan yapısı için bir FTIR analizi görülmektedir. Burada 2220 cm^{-1} herhangi bir pikin görülmemesi reaksiyon sonucu ortamda diizosiyanatların tamamen reaksiyona girdiği anlamına gelmektedir. 3368 cm^{-1} ’deki geniş tepe hidroksil grubunu ($-\text{OH}$) temsil etmektedir. Ayrıca $2950\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ de görülen C-H gerilme titreşimleri PU yapısının oluştuğunun diğer bir kanıtıdır. Çünkü bu pikler izosiyanat ünitesinden geldiği için yapıyı doğrulamıştır. Ayrıca 3300 cm^{-1} ’deki üretan bağından kaynaklı N-H bağının piki ve C=O bağının 1700 cm^{-1} ’deki piki PU yapısının kanıtıdır.



Şekil 2.7 : Klasik poliüretan yapısına ait FTIR spektrumu

2.5.2 Elementel analiz (CHNS)

Elementel analiz yapısında karbon (C), hidrojen(H), azot(N) ve kükürt(S) içeren organik maddelerin analizinde kullanılan bir yöntemdir. Yakma tekniği ile analiz yapan bu cihazlarda; ağırlığı bilinen bir örnek cihazda yakılır ve açığa çıkan gazlar C, H, N, ve S içeren kolonlarda tutunur. Kolonlarda tutulan elementler işlem sonucu CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazlarına dönüşmekte ve bu organik gazlar örnekteki C,H,N,S miktarlarını yüzde olarak tayin etmektedir.

2.5.3 Termal analiz yöntemleri (TGA, DSC, DTA)

Termal analiz bir numunenin ısıtıldığı, soğutulduğu veya sabit bir sıcaklıkta tutulduğu sırada sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak fiziksel veya kimyasal özelliklerini ölçen bir grup teknikten oluşur. En çok kullanılan termal analiz teknikleri: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tekniğidir.

DSC, sıcaklıkta düzenlenmiş bir artış veya azalma içinde bir numunede meydana gelen ısı enerjisi alımının doğrudan değerlendirilmesi için kullanılan termodinamik bir araçtır. Bu araçlar özellikle numunede faz geçişlerindeki değişiklikleri izlemek için tercih edilir. Temel bir DSC deneyinde, enerji bir numune hücresine (ilgilenen moleküle sahip bir çözelti içeren) ve bir referans hücreye (yalnızca çözücü içeren) aynı anda verilir. Her iki hücrenin sıcaklıkları zamanla aynı şekilde yükselir. Numunenin sıcaklığını referansın sıcaklığı ile eşleştirmek için gereken giriş enerjisindeki fark, numunedeki molekül tarafından emilen veya salınan aşırı ısı miktarı olacaktır (endotermik veya ekzotermik). Güçlü bir analitik araç olarak DSC, biyomoleküllerin katlanmasına ve stabilitesine katkıda bulunan faktörleri açıklama yeteneğine sahiptir (Van Holde, Johnson, & Ho, 2006). Isı kapasitesindeki değişikliklerin, doğal protein yapısını stabilize eden kuvvetlerin bozulmasından kaynaklandığına inanılmaktadır. Örneğin, buna van der waals, hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, maruz kalan kalıntıların hidrasyonu, konformasyonel entropi ve fiziksel ortam (pH, tampon, iyonik güç gibi) dahildir. DSC deneylerinden elde edilen sonuçlar, numunenin yapısal durumu için oldukça duyarlıdır. Konformasyondaki herhangi bir değişiklik konumu, keskinliği ve şekli etkiler (Cooper, Nutley, & Wadood, 2000).

TGA, kontrollü bir atmosfer altında sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak bir malzemedeki ağırlık değişikliklerini ölçer. Temel kullanımları, bir malzemenin termal stabilitesinin, polimerlerdeki dolgu içeriğinin, nem ve çözücü içeriğinin ve bir bileşikteki bileşenlerin yüzde bileşiminin ölçülmesini içerir. Bir TGA analizi, fırının dışında kalan bir analitik terazide ağırlığı ölçüldüğünden, bir örneğin bir fırındaki sıcaklığının kademeli olarak yükseltilmesiyle gerçekleştirilir. TGA'da, bir termal olay uçucu bir bileşenin kaybını içeriyorsa kütle kaybı gözlemlenir. Yanma gibi kimyasal reaksiyonlar kütle kayıplarını içerirken erime gibi fiziksel değişiklikler içermez. Numunenin ağırlığı, polimerlerdeki çözücü ve plastikleştiricilerin kaybı, inorganik malzemelerde hidrasyon suyu ve son olarak malzemenin ayrışması gibi malzemedeki termal geçişleri göstermek için sıcaklığa veya zamana karşı çizilir.

DTA, numune ve referans arasındaki herhangi bir sıcaklık farkını kaydederken aynı koşullar altında bir test numunesini ve bir atıl referansı ısıtmayı veya soğutmayı içerir. Bu farklı sıcaklık daha sonra zamana veya sıcaklığa karşı çizilir. Numunede ısının emilmesine veya yayılmasına yol açan değişiklikler inert referansa göre tespit edilebilir. Uygulanan ısı işleme tepkileri aynı olmadığında, iki inert numune arasında farklı sıcaklıklar da ortaya çıkabilir. Bu nedenle DTA, entalpide bir değişikliğe yol açmayan termal özellikleri ve faz değişikliklerini incelemek için kullanılabilir. Bir DTA eğrisi, örneğin, farklı formların yapısal benzerliğinin kırınım deneylerinin yorumlanmasını zorlaştırdığı kirlerin incelenmesinde, tanımlama amacıyla parmak izi olarak kullanılabilir. DTA zirvesinin altındaki alan entalpi değişimine kadar olabilir ve numunenin ısı kapasitesinden etkilenmez. Sonuç olarak DTA, kontrollü bir oranda ısıtılan veya soğutulan bir ortamda iki numune aynı sıcaklık rejimlerine tabi tutulduğundan, bir madde ve bir referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını zamana veya sıcaklığa göre kaydetmeye yardımcı bir teknik olarak tanımlanabilir.

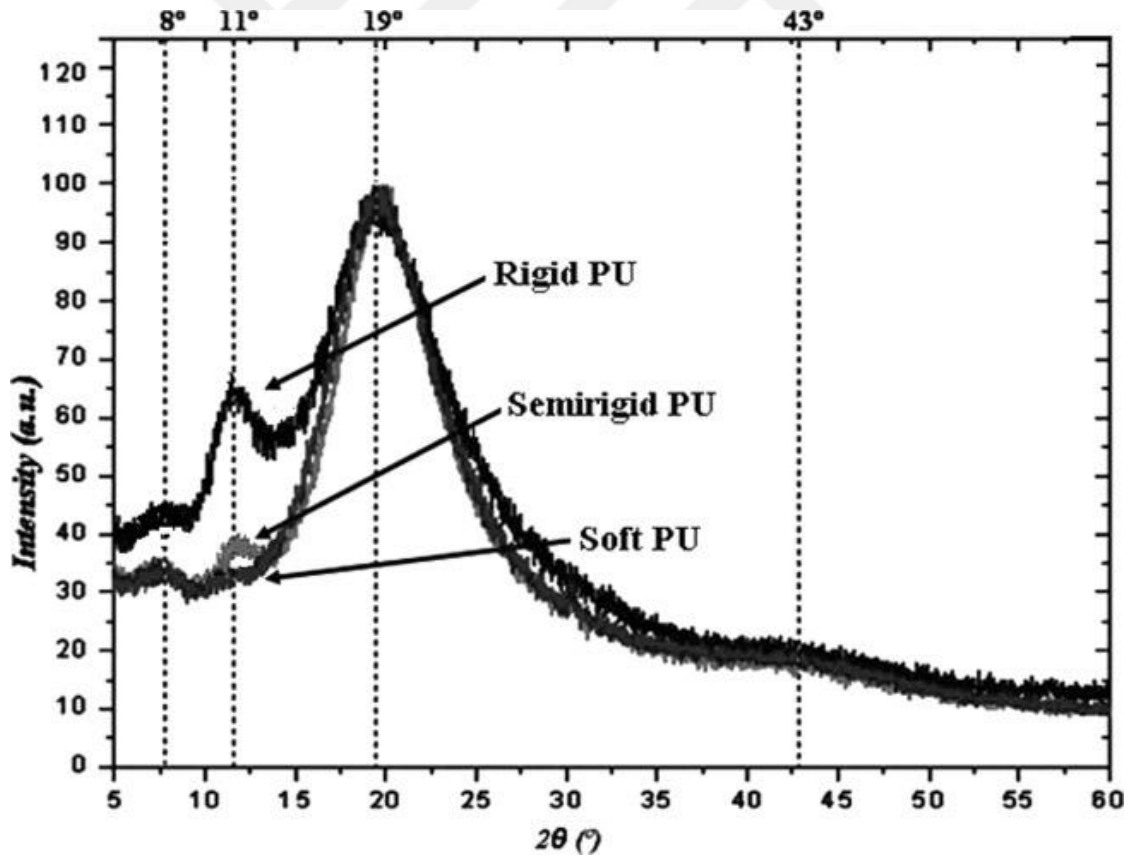
2.5.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme bilimde kullanılan bir tekniktir. XRD, bir malzemeyi gelen x-ışınları ile ışınlayarak ve ardından malzemeyi terk eden x-ışınlarının yoğunluklarını ve saçılma açılarını ölçerek çalışır (jove.com.2020. <https://www.jove.com/v/10446/x-ray-diffraction>). Kristaller düzenli atom dizileridir, x ışınları ise elektromanyetik radyasyon dalgaları olarak

düşünülebilir. Kristal atomlar, öncelikle atomların elektronları ile etkileşim yoluyla gelen x-ışınlarını saçar. Bu fenomen elastik saçılma ya da elektron saçıcı olarak bilinir. Düzenli bir saçıcı dizisi, düzenli bir küresel dalga dizisi üretir. Yönlerin çoğunda, bu dalgalar birbirlerini yıkıcı girişim yoluyla ortadan kaldırır, ancak Bragg yasası tarafından belirlendiği gibi, birkaç belirli yönde yapıcı bir şekilde eklerler:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d kırınım yapan düzlemler arasındaki boşluktur, θ gelen açıdır, n bir tamsayıdır ve λ ışın dalga boyudur. Spesifik yönler, yansıma adı verilen kırınım deseninde noktalar olarak görünür. Sonuç olarak, x-ışını kırınım desenleri, düzenli bir saçıcı dizisine çarpan elektromanyetik dalgalardan kaynaklanır. Şekil 2.8'de klasik bir PU yapısı için XRD örneği görülmektedir (Feng et al., 2000). 2θ 'da toz difraktogramları 8, 11, 19 ve 43 derece civarında kristallik gösteren geniş tepeler sergilerler. Bu tepeler PU yapıları için karakteristiktir.



Şekil 2.8 : Klasik poliüretan sentezi XRD diyagramı

2.5.5 Taramalı elektron mikroskobu ve X-ışınları analizörü (SEM-EDX)

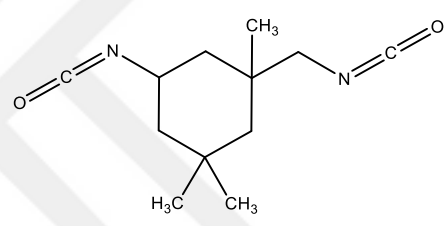
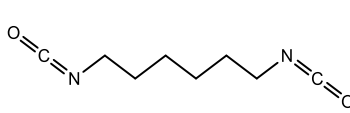
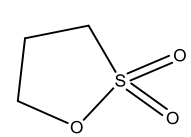
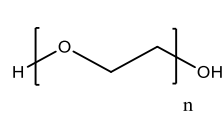
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geleneksel ışık mikroskobundan esinlenerek tasarlanan fakat daha ileri seviye bir analitik ve teknolojik bir araçtır. Numune, SEM'de yüksek enerjili elektron ışınına maruz bırakılır ve malzemenin topografyası, morfolojisi, bileşimi, kimyası, tanelerin oryantasyonu, kristalografik bilgiler vb. hakkında bilgi verir. Genel çalışma prensibinde SEM'deki hızlandırılmış elektronlar önemli oranda kinetik enerji taşır ve numune ile etkileştikten sonra çeşitli sinyaller olarak dağıtılır. Bu sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x-ışınlarını, görünür ışık ve ısı içerir. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, numuneleri görüntülemek için yaygın olarak kullanılır. İkincil elektronlar, numunelerin morfolojik ve topografik gösterimi için, geri saçılan elektronlar ise çok fazlı numunelerdeki kontrastları göstermek için kullanılmaktadır. Uyarılmış elektronlar daha düşük enerji durumlarına döndükçe, sabit bir dalga boyuna sahip x-ışınları verirler (bu, belirli bir element için farklı kabuklardaki elektronların enerji seviyelerindeki farkla ilgilidir). Böylece, elektron ışını tarafından "uyarılan" bir mineraldeki her element için karakteristik x-ışınları üretilir. Bu durum numunede herhangi bir hasar oluşturmadığı için tekrar tekrar analiz etme imkanı verir.

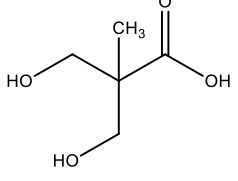
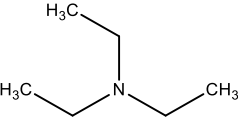
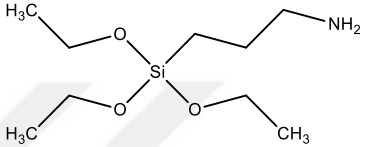
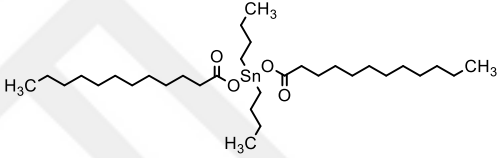
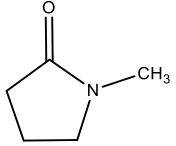
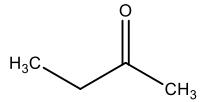
3. METOD

3.1 Materyal

Tez çalışmasında kullanılan ve PU sentezinde başlangıç malzemesi olarak değerlendirilen tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta değerlendirilmiş olup saflaştırılma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. İlgili çalışmada kullanılan monomerik yapılar ve modifikasyon ajanları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Zwitteriyonik poliüretan sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Özellik	Yapı
Izoforan Diisosiyanat (IPDI)	%98 M _A : 222.28 g/mol, d: 1.049 g/mL, K.N: 158-159 °C	
Hekzametilen Diisosiyanat (HDI)	≥ %99.0 M _A : 168.19 g/mol d: 1.047 g/mL K.N: 82-85 °C	
1,3- Propan Sültan (PS)	%98 M _A : 122.14 g/mol d: 1.392 g/mL K.N: 30-33 °C	
Polietilen glikol (8000) PEG 8000	M _n : 7000-9000 g/mol	

2,2- Bis (hidroksimetil) propiyonik asit (DMPA)	%98 M _A : 134.13 g/mol K.N: 189-191°C	
Trietilamin (TEA)	%≥99 M _A : 101.19 g/mol d: 0.726 g/mL K.N: 88.8°C	
3- Aminopropil trietoksisilan (APTES)	%99 M _A : 221.37 g/mol d: 0.946 g/mL K.N: 217 °C	
Dibutiltin dilaurat (DBTDL)	%95 M _A : 631.56 g/mol d: 1.066 g/mL	
1-Metil-2-pirolidon (NMP)	%99.5 M _A : 99.13 g/mol d: 1.028 g/mL K.N: 202 °C	
Metil etil keton (MEK)	M _A : 72.11 g/mol d: 0.805 g/mL K.N: 80 °C	

3.2 Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

Tez kapsamında zwitteriyonik yapıli poliüretan (PU) yapıları elde edilmiş ve bu yapıların yapısal karakterizasyonu FTIR ve x-ray spektrum teknikleri ile belirlenmiştir. FTIR analizleri Pelkin Elmer Spektrum 2 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak analizlenmiştir. Bu analizlerde 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ve ATR aksesuarı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Tüm infrared analizleri 4 cm⁻¹ ölçüm duyarlılığı

ile ölçülmüştür. X-ray analizlerinde Rigaku RadB- Dmax II x ışınları difraktometresi (XRD) cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri 2-80 θ aralığında ve 0.2 ölçüm duyarlılığında gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde PU yapılarındaki amorf ve kristalin bölge yoğunlukları yumuşak ve sert segmentlerin yönelimleri ve polimerik yapıda gerçekleştirilen yüzey modifikasyonlarının etkinliği izlenmiştir. Elde edilen PU yapıların termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogrametrik analiz (TGA) yöntemleri ile belirlenmiştir. DSC analizlerinde 5 mg örnek kullanılarak numuneler oda sıcaklığında 500 °C'ye kadar 10 derece/dakika ısıtma hızı kullanılarak analizlenmiştir. DSC analizleri için Schamatsu DSC-60 model kalorimetre kullanılmıştır. Bu analizlerde mikro alüminyum lid kullanılmış olup referans madde olarak Al₂O₃ kullanılmıştır. DSC cihazının kalibrasyonu için indiyum ve çinko standart maddeleri kullanılmıştır. DTA analizlerinde Schamatsu DTA-50 termal analiz cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. DTA analiz şartları olarak 10 derece/dakika ısıtma hızı ve 0-700 °C sıcaklık aralığı tercih edilmiştir. Tüm analizler statik hava atmosferinde alfa Al₂O₃ referans madde kullanılarak yapılmıştır. Bu analizlerde cihaz kalibrasyonu indiyum standart ölçümleri gerçekleştirilerek sağlanmıştır. TGA analizleri elde edilen PU yapılarının termal karakterizasyonunu, termal stabilitesini ve termal dayanım üst limit sıcaklığını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde Schamatsu TGA-50 termogravimetrik analizör kullanılmıştır. TGA analizlerinde 10 mg numune kullanılmış olup ölçümler oda sıcaklığında 700 °C'ye kadar yapılmıştır. TGA ölçümleri statik hava atmosferinde ve platin mikro kuvvetler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlerin PU yapıların ve zwitteriyonik polimerlerin yüzey morfolojileri ve modifikasyon sırasındaki değişimleri SEM analizleri kullanılarak yapılmıştır. SEM analizlerinde LEO-EVO 40 SEM analiz cihazı kullanılmıştır. Numuneler analiz öncesinde 20 nm Au-Pd ile kaplanarak ölçüme hazırlanmıştır. Kaplama işlemi BAL-TEC SCD 050 spatır ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

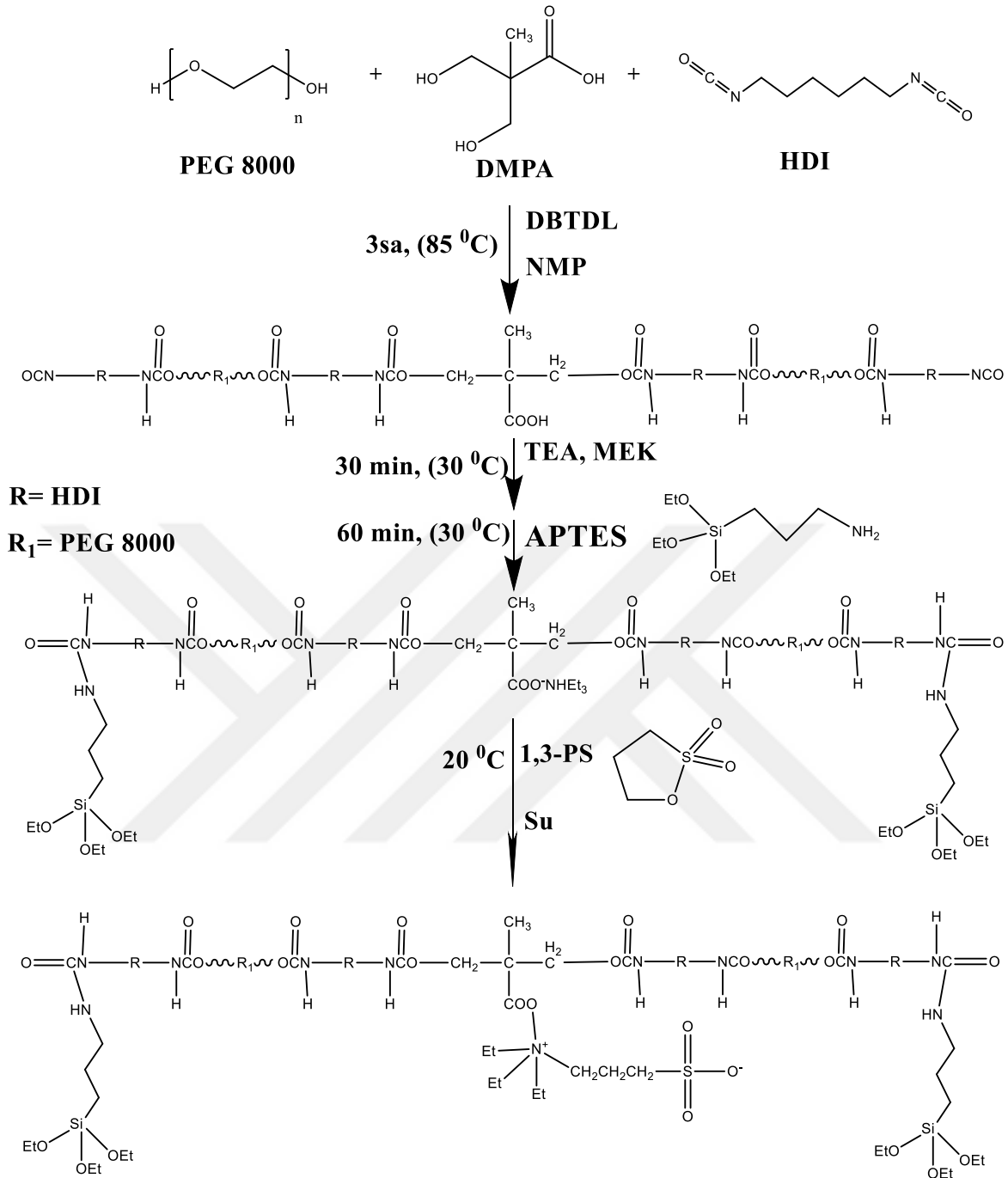
Tez kapsamında temel PU yapısı sentezi için iki farklı izosiyanat grubu kullanılmıştır. İzosiyanat grubu olarak HDI ve IPDI tercih edilmiştir. OH kaynağı olarak PEG 8000 ve DMPA kullanılmıştır. Sentezler çözelti polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiş olup DBTDL katalizörlüğünde yapılmıştır. TEA sentez sırasında oluşan COOH grubunu nötralize etmek amacı ile reaksiyon karışımına eklenmiştir. Temel yapının hibrit bir yapı oluşturmak için APTES kullanılmıştır. Sentez sırasında kullanılan kimyasalların reaksiyona katılma oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Zwitteriyonik yapılı PU sentezinde kullanılan kimyasalların molar oranları

Poliüretan Yapı	PEG8000	DMPA	HDI	IPDI	TEA	APTES	1,3-PS
Pg8-HDI	1	0.95	2	-	0.95	%1	-
Pg8-HDI-%5PS	1	0.95	2	-	0.95	%1	%5
Pg8-HDI-%10PS	1	0.95	2	-	0.95	%1	%10
Pg8-HDI-%15PS	1	0.95	2	-	0.95	%1	%15
Pg8-HDI-%20PS	1	0.95	2	-	0.95	%1	%20
Pg8-IPDI	1	0.95	-	2	0.95	%1	-
Pg8-IPDI-%5PS	1	0.95	-	2	0.95	%1	%5
Pg8-IPDI-%10PS	1	0.95	-	2	0.95	%1	%10
Pg8-IPDI-%15PS	1	0.95	-	2	0.95	%1	%15
Pg8-IPDI-%20PS	1	0.95	-	2	0.95	%1	%20

3.3 Genel Sentez Prosedürü

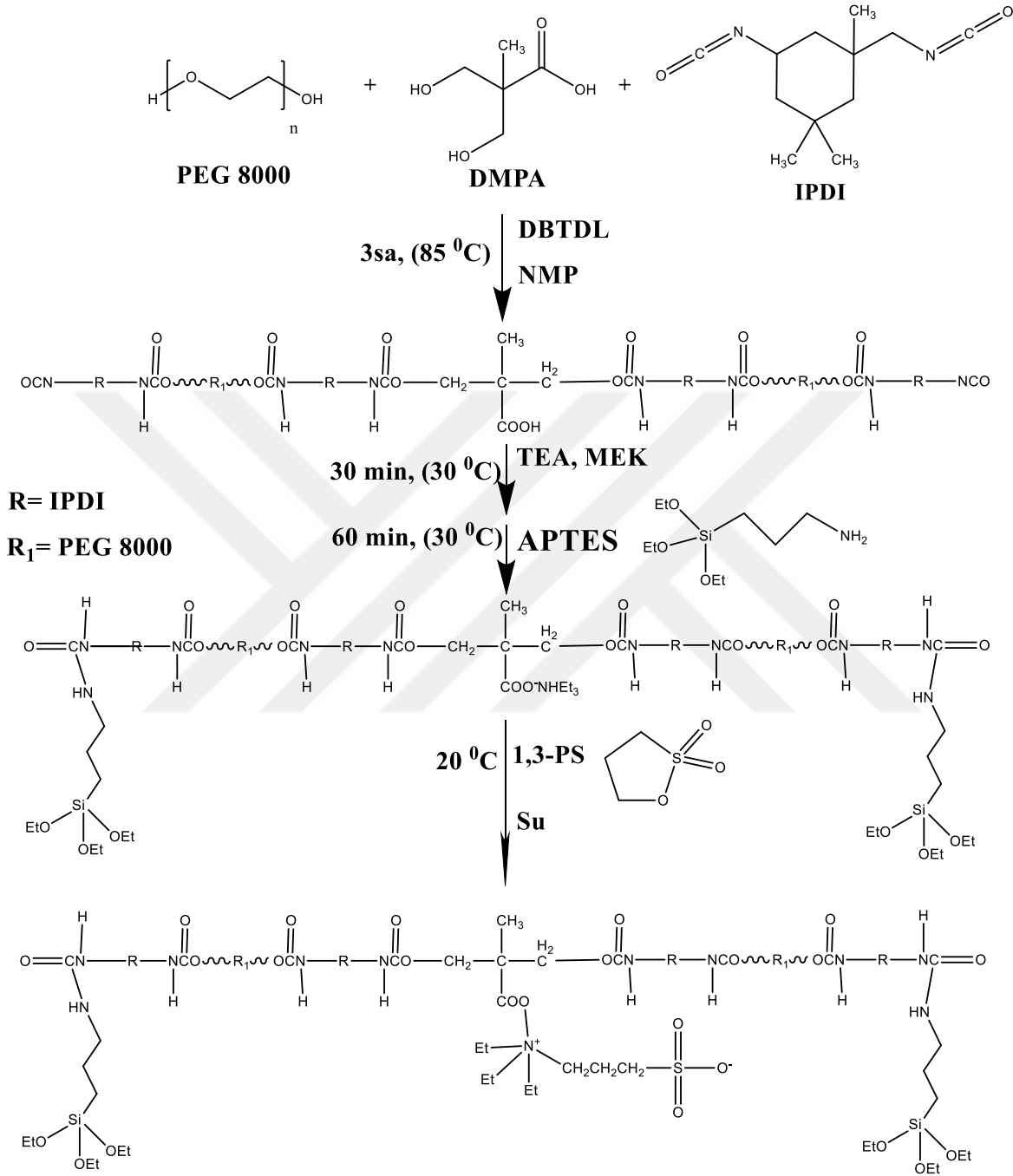
PEG 8000 bir geri soğutucu, bir termometre ve bir nitrojen (gaz akışı 40 mL/dak) gazı girişine bağlı üç boyunlu 100 ml'lik bir balona konulmuştur ve mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Homojen bir karışım oluşturmak için NMP kullanılmış ve DMPA eklenerek homojen bir karışım oluşturulmuştur. Monomerlerin PU omurgasında düzgün dağılımı için reaksiyon 70°C'de 30 dakika karışmıştır. HDI ve katalizör DBTDL (toplam katının %0.03'ü) homojine edilmiş çözeltiliye eklenerek 90 °C'de 3 saat karıştırılmıştır. Viskoziteyi azaltmak ve homojen bir NCO prepolimeri elde etmek için ortama MEK (ağırlıkça %50) ilave edilmiştir. HDI'nın NCO gruplarının, PEG 8000'nin OH gruplarının ve DMPA'nın OH gruplarının molar oranı 2.0:1.0:0.95'te yapılmıştır. Karışım 30°C'ye soğutulmuş ve 60 dakika boyunca hidrofilik monomer içindeki karboksilik (COOH) gruplar TEA nötrale edilmiştir. Temel PU sentezinden sonra yapının hibrit özellik kazanması için ortama katı madde miktarının %1 kadar kadar APTES eklenmiştir. Böylece hibrit yapılı PU sentezi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.3: HDI bazlı zwitteriyonik PU sentez şeması

Zwitteriyonik PU sentezinde; hibrit yapıda sentezlenen PU yapıları üzerine farklı oranlarda sulton grupları bağlanarak zwitteriyonik yapılar elde edilmiştir. Her iki izosiyanat ile gerçekleştirilen sentez için reaksiyon şeması sırası ile şekil 3.3 ve şekil 3.4'te görülmektedir. Monomer ve sulton oranları değiştirilerek PU yapıların zwitteriyonik özelliklerinde çeşitlilik sağlanmıştır. Bu işlem sırasında kullanılan monomer oranları çizelge

3.2’de detaylı olarak verilmiştir. Artan sulton miktarı ile PU yüzeyinde daha fazla SO₃ grubu bağlanmış ve zwitteriyonik PU yapılarının değişmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.4 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU sentez şeması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında biyomedikal alanda kullanılmak üzere antibakteriyel özellikleri güçlendirilmiş zwitteriyonik PU yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen PU yapılarının öncelikle elementel analizi, FTIR analizi ve X-ray gibi yapısal analizleri yapılmıştır. Daha sonra TG, termal bozunma ve termal kararlılık gibi özellikleri incelenmiştir. Yüzey ve morfolojik özelliklerinin farklı büyütme oranları kullanılarak SEM analizi ile detaylı bir inceleme yapılmıştır. Tüm bu çalışmalarda izosiyanat yapısı değiştirilerek elde edilen PU'nın yumuşak ve sert segment oranları çeşitlendirilmiştir. HDI kullanarak üretilen PU yapılarında yumuşak segment oranı yüksek PU'lar elde edilirken, IPDI kullanılan yapılarda ise sert segment oranı yüksek PU'lar elde edilmiştir. Sonuç olarak tez kapsamında farklı yapısal termal ve morfolojik özelliklere sahip 10 değişik hibrit zwitteriyonik PU elde edilmiştir. Bu yapılara ait genel analiz sonuçları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

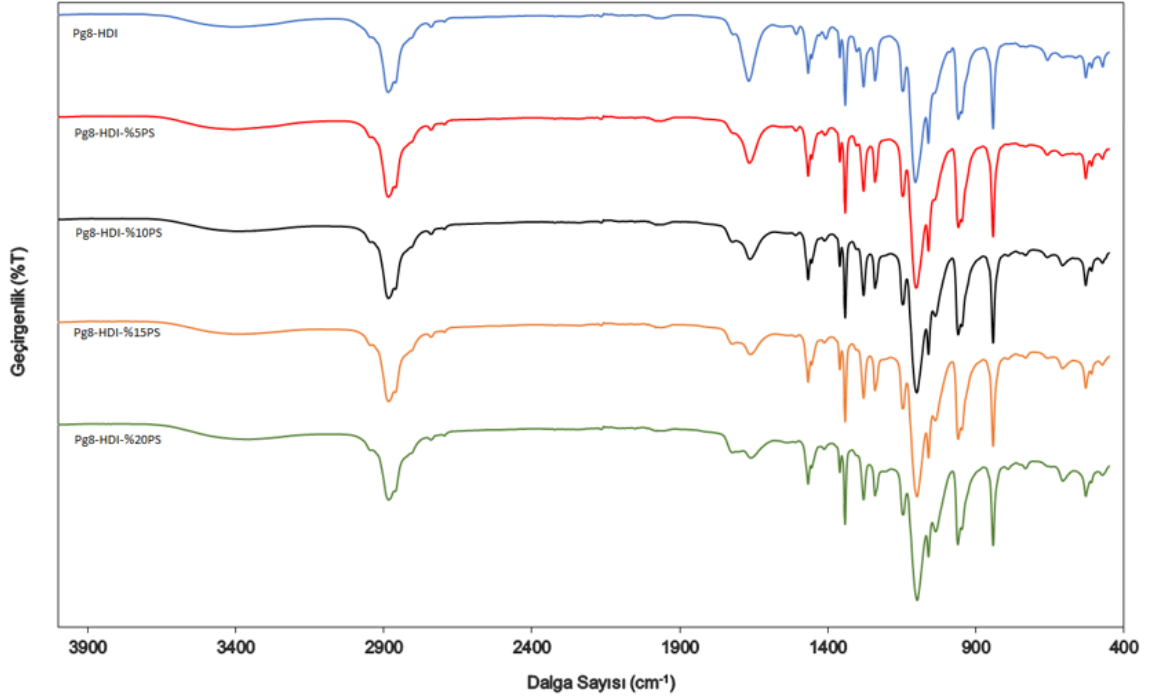
4.1 PEG 8000, HDI, APTES ve 1,3-PS Kullanılarak Üretilen Hibrit, Zwitteriyonik PU Yapılarının Karakterizasyonu

Peg8000 ve HDI ile üretilen saf PU yapısı ve bu yapı üzerine gerçekleştirilen %5, %10, %15 ve %20 sulton modifiye yapılar öncelikle elementel analiz ile incelenmiştir. İlgili elementel analiz sonuçları teorik değerler ile kıyaslamalı olarak tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde saf PU yapısında sadece C, H, O ve N'a ait sonuçlar görülmektedir. Yapıda herhangi bir kükürt (S) piki görülmemiştir. Teorik değerler ile kıyaslandığında elde edilen elementel analiz sonuçları oldukça yakın değerler vermiştir. Bu istenilen PU yapısının elde edildiğinin ispatıdır. Yapı üzerine sulton grupları modifiye edildiği zaman elde edilen PU yapılarının elementel içeriğinde belirgin şekilde S değerleri de görülmüştür. Ayrıca yüzde sulton modifikasyonu arttıkça S değerlerinde de belirgin bir artış söz konusudur. Özellikle bu artış hedeflenen yüzdeler ile orantılı olacak şekilde düzenli bir artış şeklinde gözlemlenmiştir. Bu da istenilen sulton modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini bize ispatlamaktadır.

Çizelge 4.1: HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların elementel analiz tablosu

Zwitteriyonik Yapı		C	H	N	S
Pg8-HDI	Hesaplanan	54,47	9,09	0,50	-
	Bulunan	51,86	9,63	6,84	
Pg8-HDI-%5PS	Hesaplanan	54,41	9,08	0,50	0,06
	Bulunan	52,38	9,01	2,06	0,87
Pg8-HDI-%10PS	Hesaplanan	54,35	9,07	0,49	0,12
	Bulunan	52,36	9,83	1,46	1,28
Pg8-HDI-%15PS	Hesaplanan	54,28	9,05	0,49	0,20
	Bulunan	51,08	9,14	1,52	1,80
Pg8-HDI-%20PS	Hesaplanan	54,20	9,04	0,49	0,28
	Bulunan	52,00	8,74	1,15	1,21

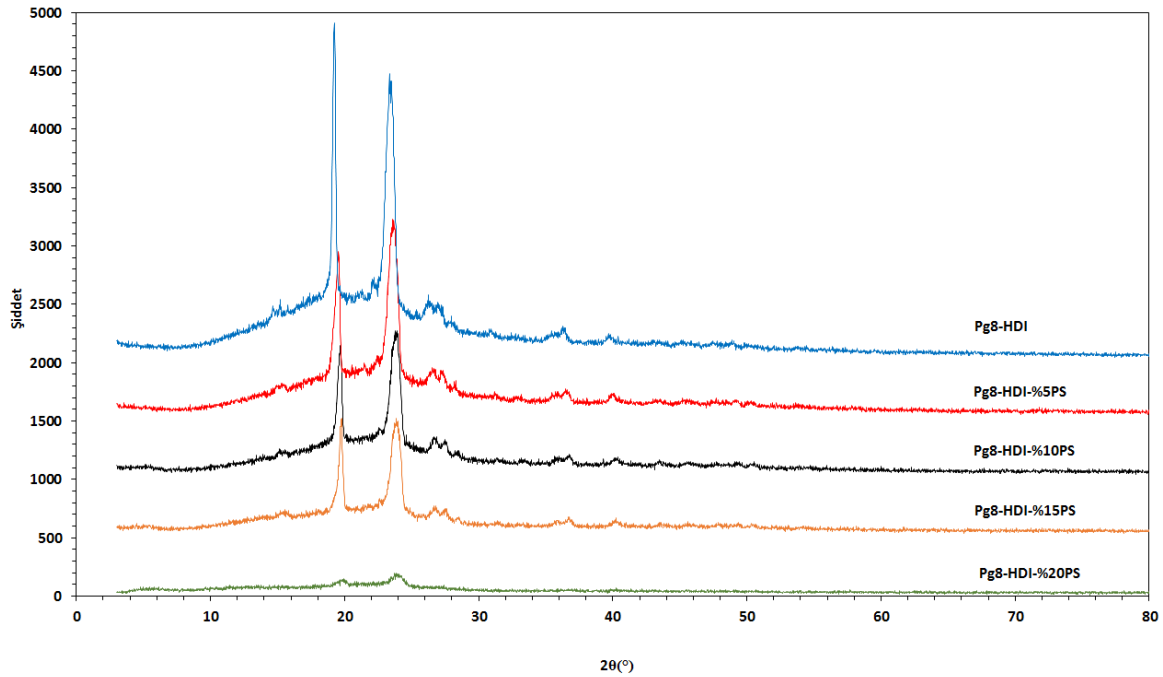
Yapısal olarak elde edilen PU yapıların doğrulanmasında kullanılan en önemli teknik FTIR spekturm analizleridir. Tez kapsamında yapılan çalışmanın FTIR analiz grafiği şekil 4.2’de verilmiştir. Grafikte öncelikle PU yapısındaki üretan bağı ve hibrit yapısından kaynaklanan Si-O-Si bağlarına ait pikler görülmüştür. Saf PU yapısında 3100 ve 3000 cm^{-1} aralığında OH gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimi görülmektedir. Bu titreşim yayvan görünümü bir bant piki şeklindedir. 2800- 2950 cm^{-1} aralığında alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri belirgin olarak görülmektedir. C-H grupları genel PU yapısında HDI, PEG 8000, DMPA ve sol-gel ajanı olarak eklenen APTES yapısındaki CH_2 ünitelerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklı yapılardan kaynaklı C-H gerilme titreşimi oldukça şiddetli bir görüntü ortaya koymaktadır. 1660 cm^{-1} ’de karbonil grubu gerilme titreşimi görülmektedir. Bu pik üretan bağının yapısının kurulduğunu bize ispatlamaktadır. 1510 cm^{-1} ’de C-C gerilme titreşimi 1460 cm^{-1} ’de C-N gerilme titreşimlerini görmekteyiz. 1340 cm^{-1} ’de üretan yapısındaki C-C ana iskelet pikinden kaynaklanan temel gerilme titreşimini görmekteyiz. Ayrıca 1097 cm^{-1} ’de belirgin ve net olarak bir bant görünümünde olan Si-O-Si pikleri ve 1150 cm^{-1} ’de C-C-C bağı eğilme piki görülmektedir. 840 cm^{-1} ’de ise alifatik C-H gruplarına ait C-H düzlem dışı eğilmesi görülmektedir.



Şekil 4.2 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların FTIR spektrumları

Tüm bu pikler istenilen hibrit yapılı saf PU örneğinin hazırlandığını ispatlamaktadır. Bu yapılar üzerine sulton grupları bağlandıktan sonra temel üretan ve hibrit pikleri değişmeksizin bazı önemli pik yapılarında değişimler olmuştur. Özellikle sulton yapısındaki SO_3 gruplarından kaynaklı olan 607 cm^{-1} 'de C-S piki görülmektedir. Bu pik artan sulton miktarı ile birlikte şiddetlenmekte ve belirginleşmektedir. Ayrıca 1670 cm^{-1} karbonil gerilme titreşimi şiddeti giderek azalmaktadır. Bu yapıya bağlanan sulfon grupları ile birlikte zincirler arası etkileşiminin değiştiği görülmektedir. Zincirler arasına giren sulton üniteleri zincir istiflenme yoğunluğunu değiştirerek polimer zincirleri arasında serbest hacim bölgeleri oluşturmaktadır. Bu nedenle PU'ların infrared spektrumlarının pik şiddetleri değişmektedir. Sulton yapılı PU yapıları da genel infrared görünümü saf PU yapısına benzemekte olup $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ 'de serbest OH gruplarına ait H-bağı, $2800-2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-H bağı, 1660 ve 1720 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimi, 1460 cm^{-1} karbonil bağı C-N gerilme titreşimi, 1340 cm^{-1} civarında C-C titreşimi, 1240 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi ve 842 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca hibrit yapılarından kaynaklı olarak da $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş ve şiddetli bir Si-O-Si gerilme titreşimi net bir şekilde görülmektedir.

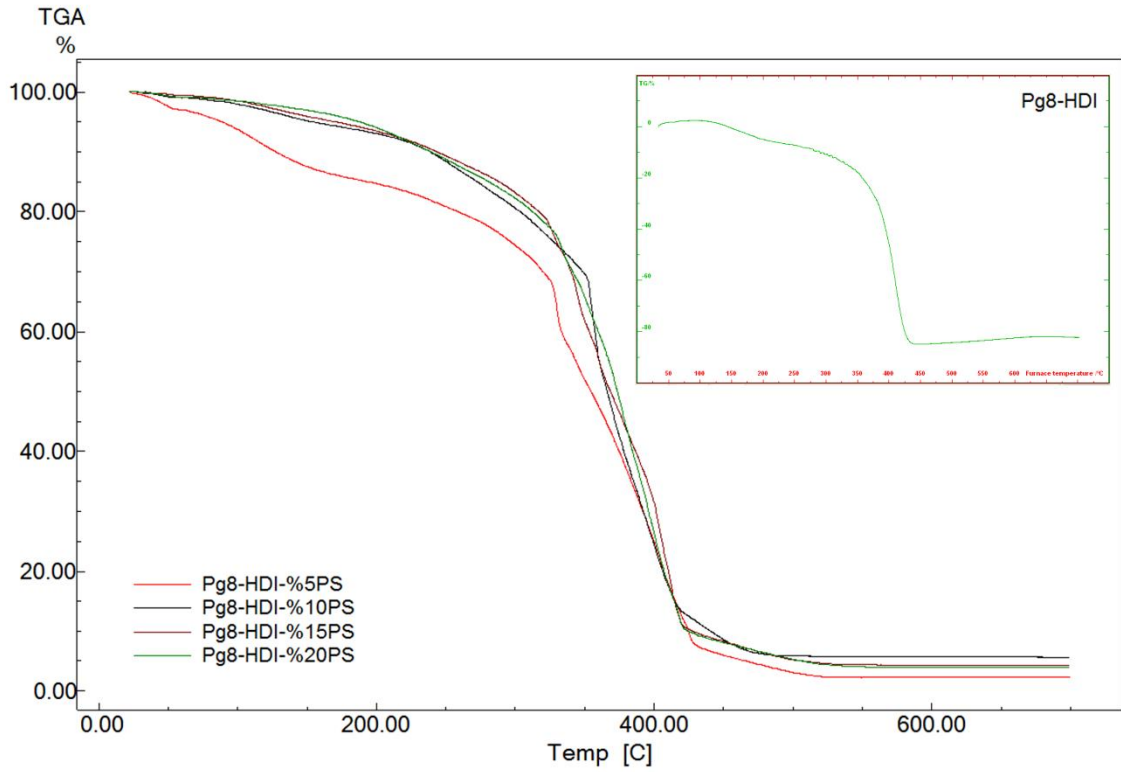
Saf PU yapısı ve sulton yapıları ile modifiye edilmiş PU'lara ait x-ray spektrumları şekil 4.3'de kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu x-ray spektrumlarında özellikle PU yapısındaki kristalite bölgeleri, yumuşak ve sert segmet yapıları hakkında bilgi alınmaktadır. Saf PU yapısında iki temel pik 19.6 ve 24.1 θ değerlerinde şiddetli olarak görülmektedir. Bu pikler düşük açı karakterizasyon pikleri olup PU'lar için karakteristiktir. Özellikle HDI üniteleri arasındaki london tipi etkileşimlerden kaynaklı olarak 20 θ 'da belirgin ve şiddetli pik görülmektedir. Yapı üzerinde zincirler arası H-bağlarından kaynaklı amorf tabakalardan kaynaklanan 24 θ civarı ikinci bir pik görülmektedir. Bu pik yapıları yapıya bağlanan sulton grupları ile zincirler arası etkileşimlerin değişmesinden kaynaklanarak giderek azalmaktadır. Özellikle %20 sulton ile muamele edilmiş yapılarda polimer yüzeyine sulton grupları yoğun bir şekilde bağlandığından dolayı zincir düzlemleri değişmekte PU'nın yarı kristalin yapısı bozulmaktadır. Daha amorf ve daha düzensiz bir yapı edilmektedir. Sonuç olarak istenilen yüzey modifiye yapıların elde edildiği şekil 4.3'deki x-ray spektrumundan anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların XRD spektrumları

Sentezlenen PU yapıları ve sulton modifiye PU'lara ait termal özellikler TGA, DTA ve DSC analizleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. TGA analizlerine ait termogramlar kıyaslamalı olarak şekli 4.4'te verilmiştir. Saf PU yapısının TGA termogramında belirgin ve net 4 kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı 80-120 $^{\circ}$ C aralığında görülen ve

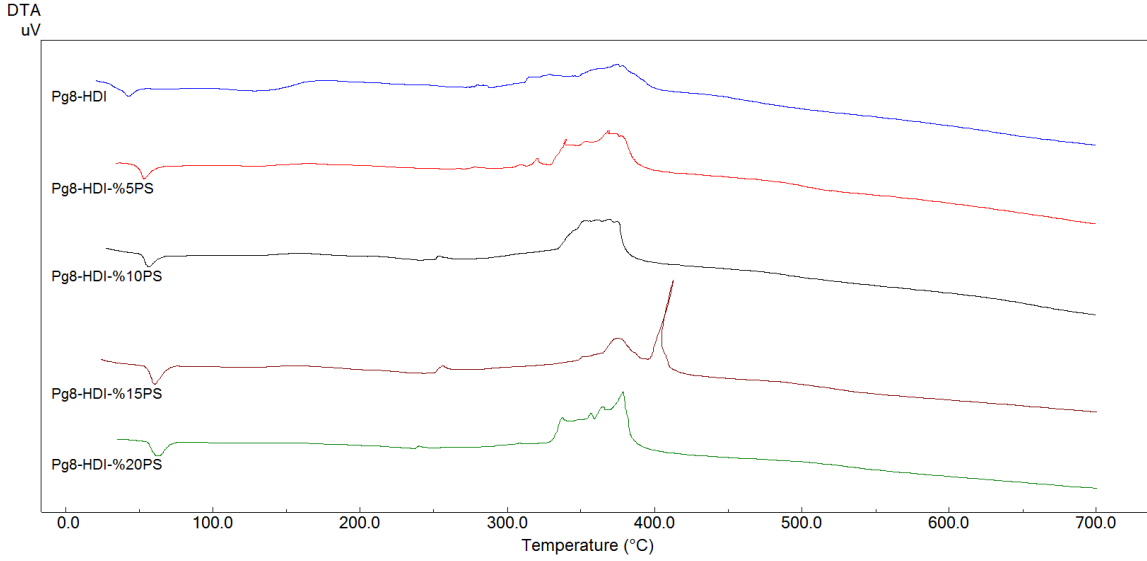
yapıdaki nemin uzaklaştırılmasından kaynaklı olan dehidrasyon kütle kaybıdır. Yaklaşık %3 nem olduğunu bize göstermektedir. İkinci kütle kaybı değeri ise 120-200 °C aralığındadır. Bu değer gerçekten APTES grupları ile bağlanmış olan yapının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Diğer kütle kaybı 220-330 °C aralığındadır ve yapıdaki ikincil etkileşimlerle kümelenmiş olan PU zincilerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Son kütle kaybı değeri ise 330-500 °C aralığında gözlenmekte olup PU yapısındaki yumuşak segmentlerin parçalanması ve oksidatif termal degradasyondan kaynaklanmaktadır. Sulton grupları bağlandıkça yapıdaki özellikle ikinci kütle kaybı değerinde bir artış söz konusudur. Termal özellikleri incelendiğinde tüm bu yapıların yaklaşık 190 °C'ye kadar termal kararlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.4 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların TGA termogramı

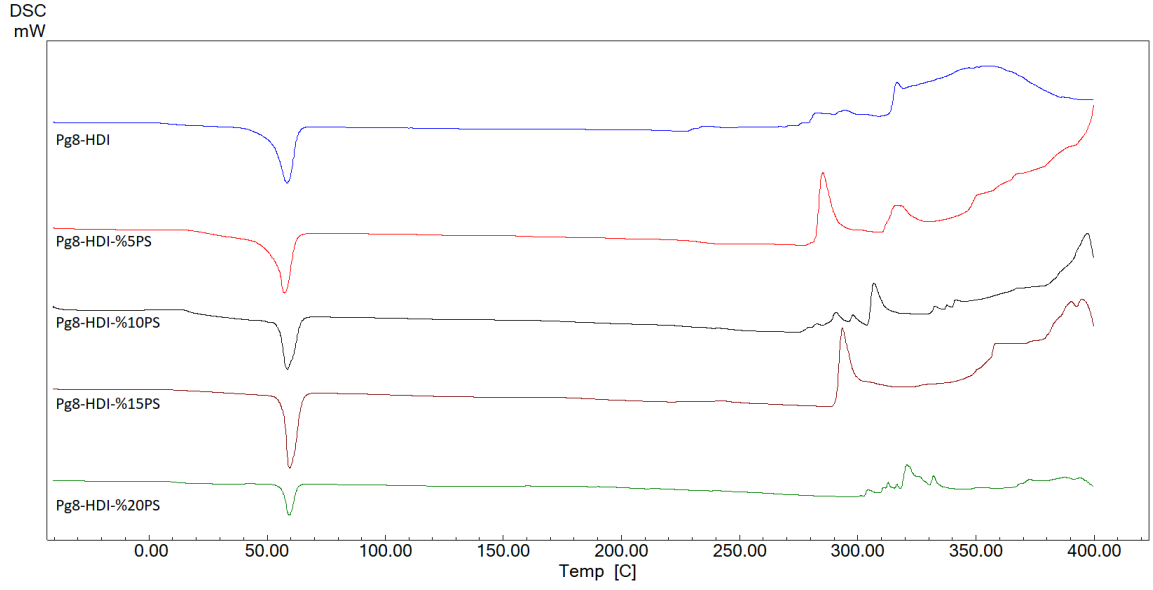
Şekil 4.5'te saf PU yapısı ve sulton ile muamele edilmiş yapıların DTA termogramları görülmektedir. DTA termogramları TGA termogramları ile uyumlu olup özellikle 4 temel ekzotermik pik tespit edilmiştir. Birinci pik yapıdaki nemden kaynaklanmaktadır bu nemin uzaklaşması için belirgin bir enerji gereksinimi görülmektedir. İkinci temel pik hibrit ünitelerinin üzerindeki organik grupların yanmasından kaynaklı

olarak ortaya çıkan enerjiden oluşmaktadır. Üçüncü pik sert segment ve dördüncü pik yumuşak segmentlerin oksidatif degradasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların DTA diyagramı

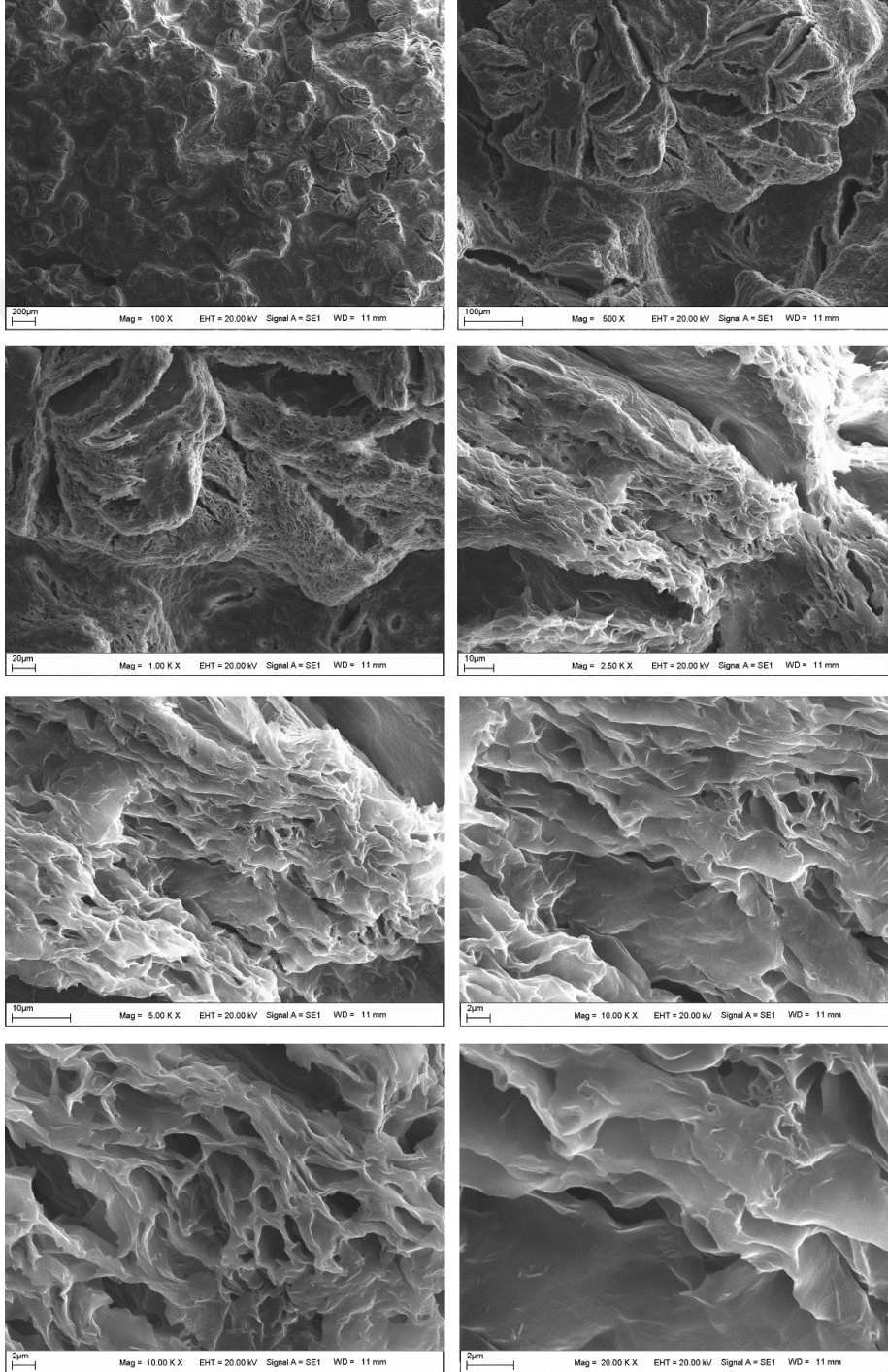
Çalışma kapsamında elde edilen zwitteriyonik yapılu PU'lar yapısal olarak polielektrolit niteliğindedir. Aynı zamanda yarı kristalin bir özellik sergilemekte olup bu yarı kristalin yapısı x-ray spektrumları ile doğrulanmıştır. Bu yapılar DSC termogramları şekil 4.6'da verilmiştir. Bu yapılarda özellikle yarı kristalin özelliklerden kaynaklı olarak belirgin bir erime piki görülmektedir. Erime piki değeri saf PU yapısından başlayarak yapıya bağlanan sulfon grupları ile yükselmektedir. Bu zincirler arası etkileşimin değiştiğini gösteren diğer bir bulgudur. Ayrıca sulfon grubu miktarı arttıkça erime pikinin şiddeti düşmektedir. %5 sulfon bağlı PU yapısında 56.20, %10 yapısında 58.46, %15 yapısında 59.42 ve %20 yapısında 59.54 erime piki görülmüştür. DSC termogramlarına göre sert segment bozunmaları kademeli bir şekilde gerçekleşmiş olup %5 yapıda 240 °C, %10'luk yapıda 274 °C, %15'lik yapıda 287 °C, %20'lik yapı için 300 °C civarı başlamaktadır. Sulfon grupları bağlandıkça termal stabilitesi arttığını bu DSC verilerinden söyleyebiliriz. 200 derecenin altında TGA ve DTA'da görülen kütle kayıpları ana PU yapısından kaynaklı değildir. Genellikle PU yapısına bir yan grup olarak bağlanmış olan $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ gruplarının bozunmasıdır. Bu nedenle ana PU iskeletinin bozunması 240 °C'ye kadar görülmemektedir.



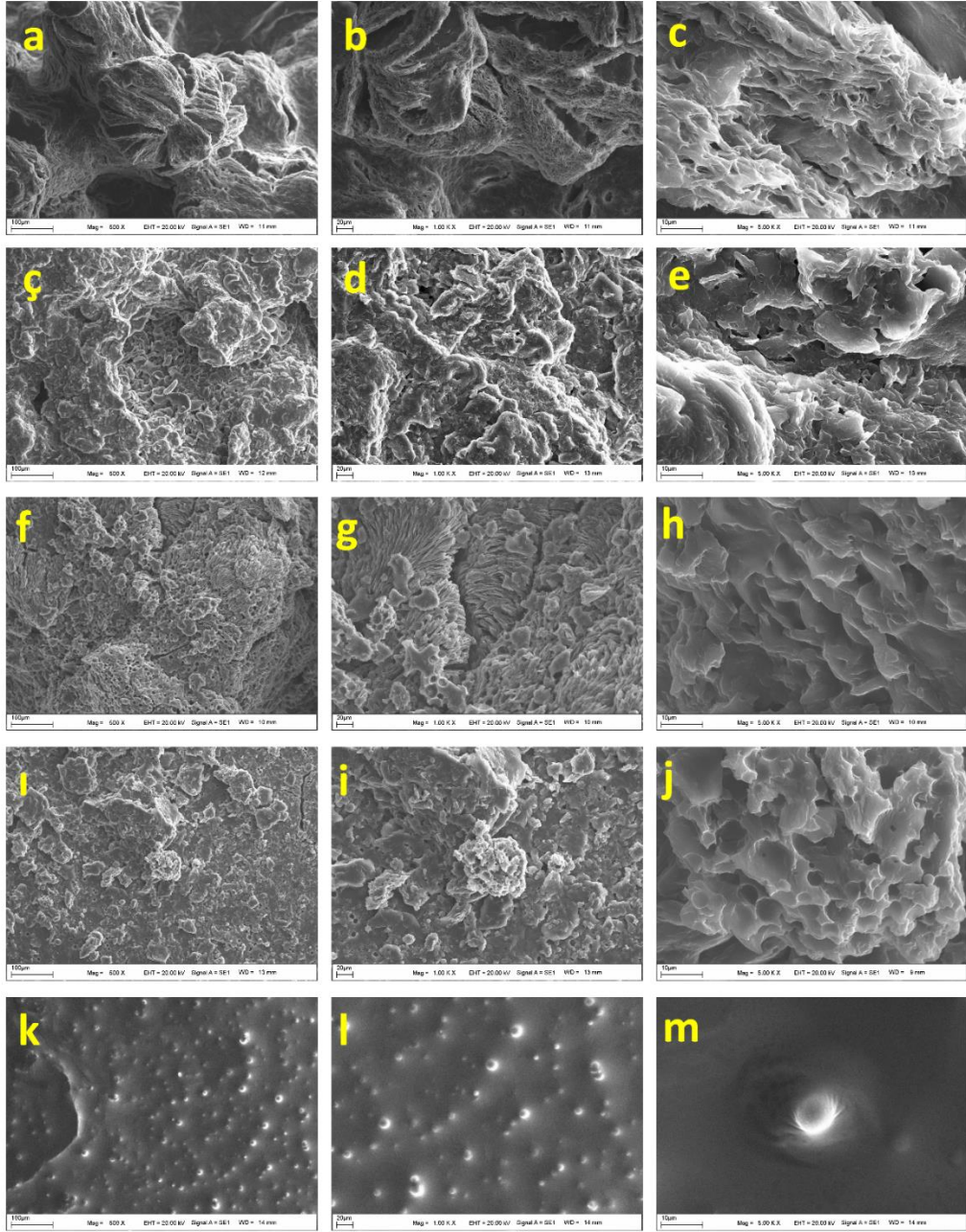
Şekil 4.6 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların DSC diyagramı

Çalışma kapsamında elde edilen PEG8000-HDI PU yapısına ait SEM görüntüleri şekil 4.7’de verilmiştir. 100x ve 20000x büyütme aralığında olacak şekilde detaylı olarak verilmiş olan SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle yüksek büyütmelerde oldukça gözenekli ve fraktal bir yapı görülmektedir. Yapı homojen ve tek düzdedir. Herhangi bir safsızlık ve yabancı faz görülmemektedir. Özellikle yüksek büyütmelerde yapının saf bir PU yapısı sunduğu net olarak görülmektedir. Düşük büyütmelerde ise yer yer çatlakların bulunduğu kaviteli bir film morfolojisi sunmaktadır. Bu PU yapısı üzerine sulton grupları bağlandığı zaman yüzey morfolojisi belirgin bir şekilde değişmiştir. Şekil 4.8’de kıyaslamalı olarak PU yapısı üzerine gerçekleşen yüzey modifikasyon sonucunda elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmiştir (a, b, c: Pg8-HDI, ç, d, e: Pg8-HDI-%5PS, f, g, h: Pg8-HDI-%10PS, ı, i, j: Pg8-HDI-%15PS, k, l, m: Pg8-HDI-%20PS). Bu SEM görüntüleri 500x, 1000x ve 5000x büyütmelerde olacak şekilde kıyaslamalı olarak verilmiştir. %5, %10, %15 sulton modifiye yapılarda PU morfolojisinin fraktal dokusunu korumaktadır. Yüzey oldukça kaviteli, parçalı ve gözeneklidir. Bu gözenekli yapı %20 sulton modifiye yapıda ortadan kaybolmuştur. Yapının polielektrolit özelliğinin artması ve zincirler arası ikincil etkileşimlerinin güçlenmesi nedeni ile PU film morfolojisi değişmiş daha düzgün ve gözeneksiz bir yapı oluşmuştur. Hibrit yapıdan kaynaklı olarak yapıdaki silika kümelenmeleri küresel morfoloji göstererek SEM görüntülerinde seçilmektedir. Bu hibrit oluşumun yüzey boyunca homojen dağıldığı ve tüm yüzeyde görüldüğü özellikle düşük büyütmelerde belirgindir. Genel olarak şekil 4.8 değerlendirildiğinde kaviteli bir

morfolojiye sahip olan PU yapısına sulton gruplarının dahil olması ile daha düz bir yapı gösteren morfolojiye geçiş belirgin olarak hissedilmektedir. Tüm yapılarda genel PU görünümü ve hibrit kümelenmeleri haricinde yabancı bir cisim olarak öngörülecek üçüncü bir faz görülmektedir. Bu nedenle istenilen saf hibrit PU yapısının elde edildiği SEM görüntülerinden elde edildiği anlaşılmaktadır.



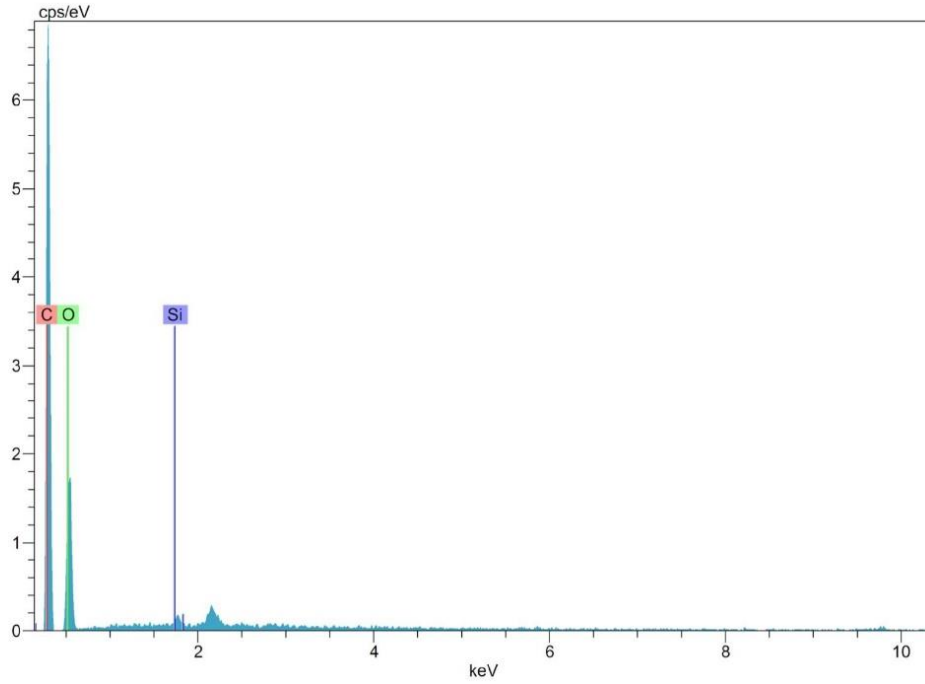
Şekil 4.7 : HDI bazlı saf PU yapıların SEM görüntüleri



Şekil 4.8 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların SEM görüntüleri

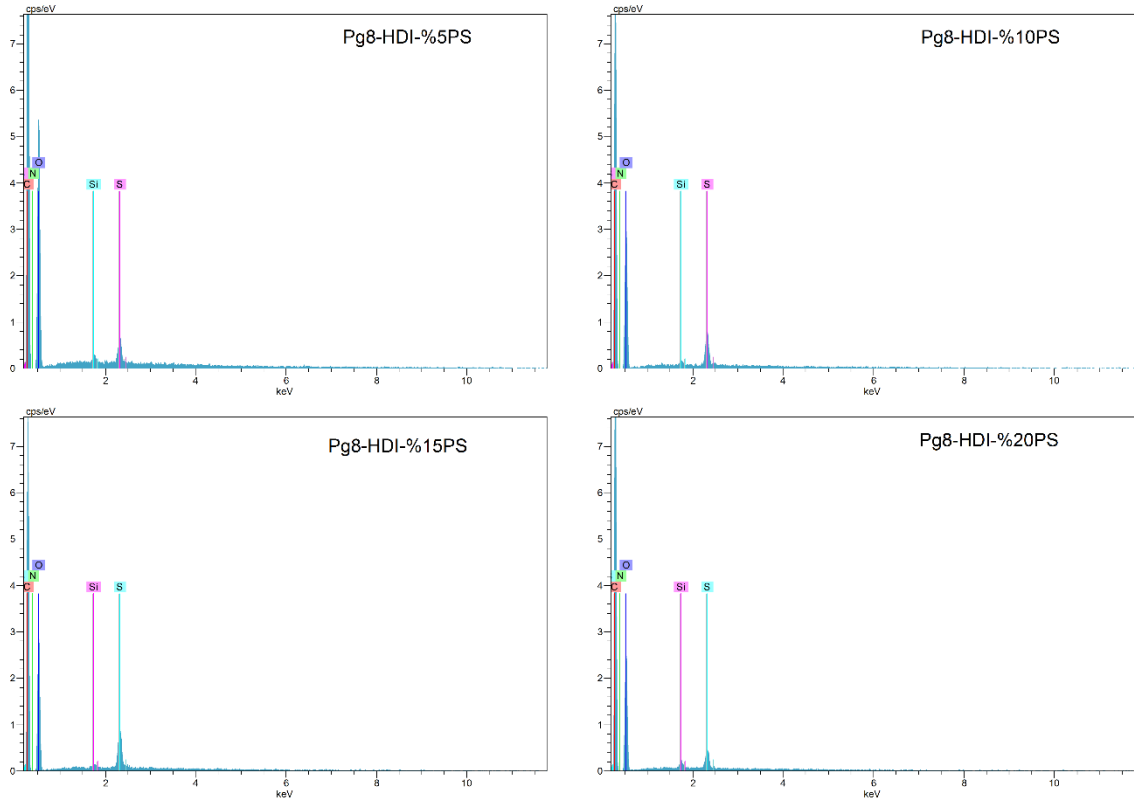
Tez kapsamında sentezlenen PU yapısı ve sulton modifiye yapıların elemental dağılımı ve diğer yüzey özellikleri EDX analizleri ile incelenmiştir. Bu analizlerde saf PU yapısına ait EDX spektrumunda şekil 4.9’da ana PU yapısından kaynaklı C, O ve N pikleri görülmektedir. Ayrıca hibrit yapısdan kaynaklı olarak Silisyum (Si) piki net bir şekilde belirgindir. Spektrum üzerinde 0,277 keV değerinde C piki, 0,382 keV N piki ve 0,550 keV oksijen piki görülmektedir. Ayrıca 1,739 keV değerinde Si piki görülmektedir. Herhangi bir yabancı pik tespit edilmemiştir. O nedenle istenilen yapıya ulaşıldığı net olarak

görülmektedir. Şekil 4.10'da %5, %10, %15 ve %20 sulton modifiye PU yapılarına ait EDX spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar şekil 4.9'daki saf PU yapısı ile kıyaslandığında C, N, O ve Si elementleri dışında 2,307 keV değerinde S pikide bulundurmaktadır. Ayrıca bu S piki modifikasyonda kullanılan sulton miktarı arttıkça şiddetlenmektedir. En şiddetli S piki %20 sulton ile modifiye edilmiş olan PU yapısında belirgindir.



Şekil 4.9 : HDI bazlı saf PU yapısının EDX spektrumu

Şekil 4.1'den başlayarak şekil 4.10'na kadar genel analiz sonuçları değerlendirildiğinde yapısal morfolojik ve termal özellikler açısından isteneilen sulton modifiye PU yapıların elde edildiği net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.10 : HDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının EDX spektrumları

4.2 PEG 8000, IPDI, APTES ve 1,3-PS Kullanılarak Üretilen Hibrit, Zwitteriyonik PU Yapılarının Karakterizasyonu

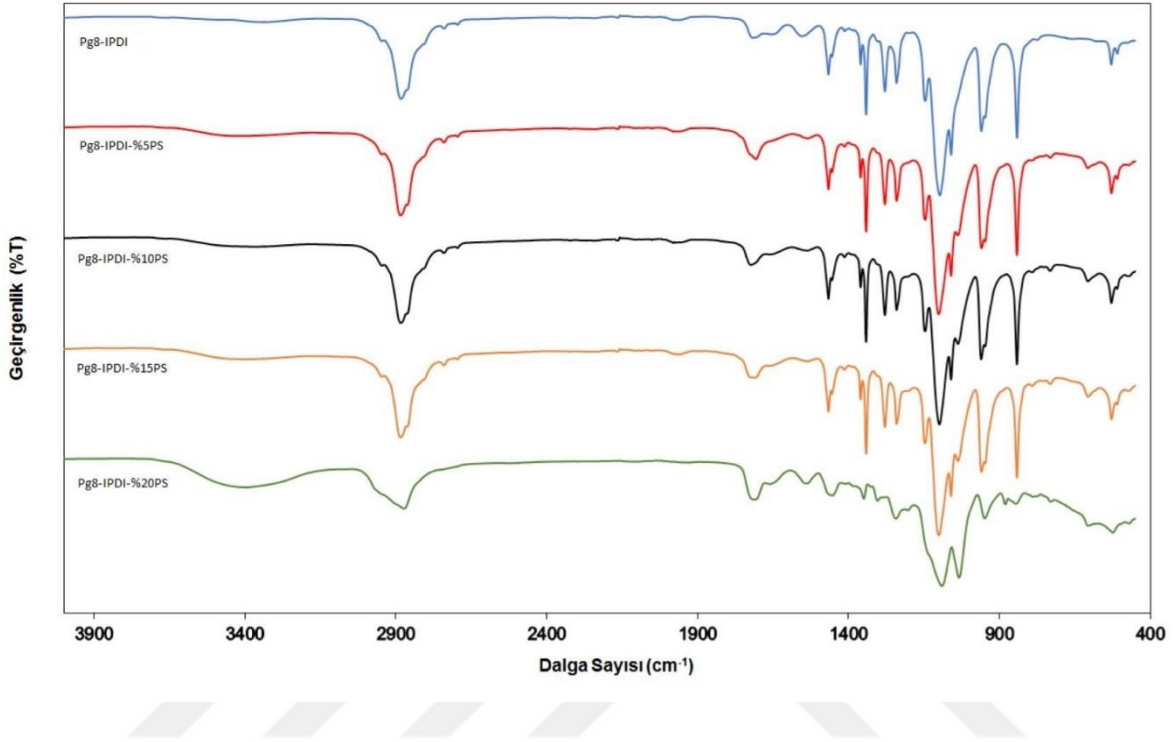
Yapılan çalışma sonucunda elde edilen hibrit yapıları PU yapıları ve farklı oranlarda (%5, %10, %15 ve %20) 1,3-PS katkısı ile hazırlanmış polimerik malzemelerin elementel boyutta analizi için CHNS analizi olarak da bilinen elementel analiz sonuçları yorumlanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçların birlikte yorumlandığı çizelge 4.11’de sulton ile modifiye edilmemiş hibrit yapıları PU incelendiğinde analiz sonucunda ortamda sadece C, H, O, N ve Si olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel ve teorik sonuçların da birbirine yakın değerde olduğu gözlemlenmiştir. Sulton ile katkılanmış yapıların elementel analizlerini incelediğimizde ise polimerik malzemede katkı miktarı ile orantılı bir artışın olduğu anlaşılmaktadır. Saf PU yapısı ile kıyaslandığında elde edilen malzemenin amacına uygun şekilde sentezlendiği açıktır.

Çizelge 4.11: IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların elementel analiz tablosu

Zwitteriyonik Yapı		C	H	N	S
Pg8- IPDI	Hesaplanan	54,68	9,03	0,49	-
	Bulunan	52,25	7,98	1,61	
Pg8- IPDI -%5PS	Hesaplanan	54,62	9,02	0,49	0,06
	Bulunan	51,85	9,80	1,27	1,18
Pg8- IPDI -%10PS	Hesaplanan	54,56	9,01	0,49	0,12
	Bulunan	51,14	8,46	1,35	1,69
Pg8- IPDI -%15PS	Hesaplanan	54,49	8,99	0,49	0,20
	Bulunan	50,36	8,57	1,56	2,35
Pg8- IPDI -%20PS	Hesaplanan	54,41	8,98	0,49	0,28
	Bulunan	48,04	9,60	2,36	2,19

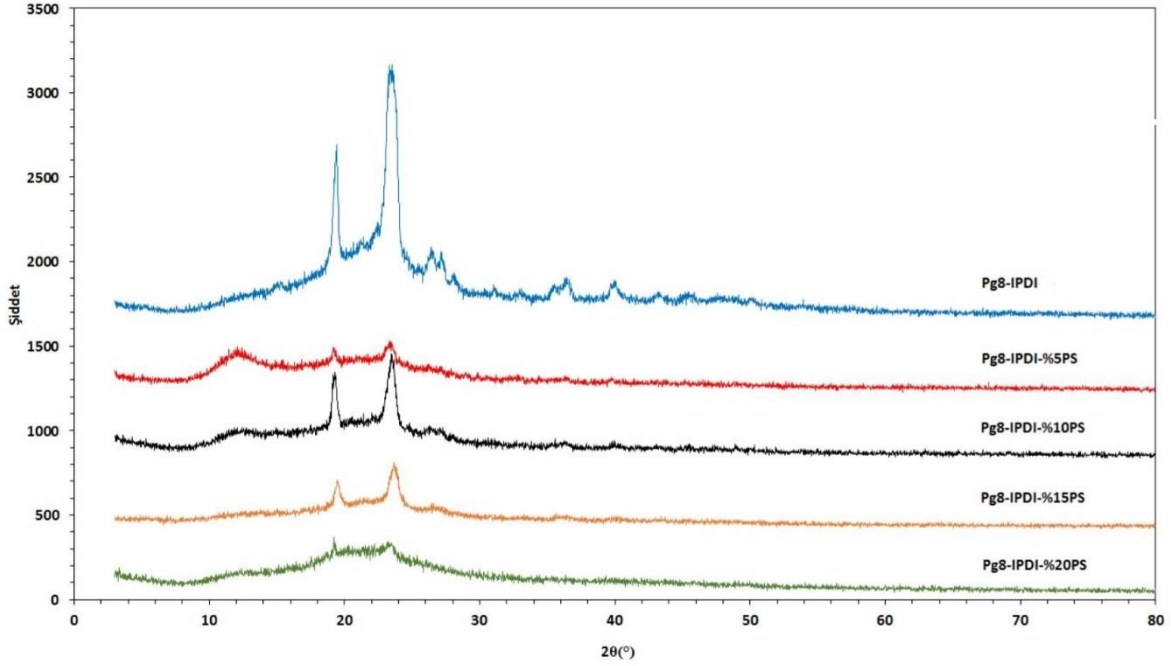
FTIR analiz yöntemi polimerik malzemelerin yapısal karakterizasyonunda kullanılan en etkin yöntemlerden biridir. Sentezlenen yapıların FTIR analiz grafiği şekil 4.11’de verilmiştir. Öncelikle 2270- 2250 cm^{-1} aralığında herhangi bir pikin görülmemesi ortamda izosiyanatların tamamen reaksiyona girdiğinin göstergesidir. Ayrıca PU yapısındaki üretan bağındaki karbonil grubun yaklaşık 1700 cm^{-1} ’deki C=O gerilme titreşimi ve yine aynı üretan bağından kaynaklı 3290 cm^{-1} civarı H-N piki PU sentezinin gerçekleştiğinin diğer kanıtlarıdır. Aynı zamanda hibrit yapı için kullanılan APTES’den kaynaklı Si-O-Si bağının 1095 cm^{-1} ’deki piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Hibrit PU yapısının daha genel olan FTIR analizini yorumlamaya devam edersek; hidrojen bağlarının eter grubundaki oksijen ile 3290- 3310 cm^{-1} civarı, karbonil grubundaki oksijen ile 3300 cm^{-1} ’de ve N-H grubu ile 3300 cm^{-1} ’deki etkileşimi görülmektedir. 2840- 2950 cm^{-1} bant aralığında C-H gerilme titreşimleri saptanmıştır. C-H gerilme titreşimi yapıdaki birçok alifatik gruplardan kaynaklı olduğu için şiddeti diğer piklere oranla daha kuvvetlidir. 1500 cm^{-1} ’de C-C, 1450 cm^{-1} ’de C-N gerilme titreşimleri görülmektedir. Genel olarak APTES katkılı hibrit PU yapısı FTIR analiz sonuçlarına göre istenilen şekilde hazırlandığı anlaşılmaktadır. Farklı oranlarda (%5, %10, %15 ve %20) 1,3- PS ile katkılanmış hibrit PU yapısının FTIR spektrumlarını incelediğimizde; 1,3-PS yapısından kaynaklı C-S piklerinin 600 cm^{-1} civarı bir pik verdiği görülmektedir. Ayrıca katkılama miktarı gittikçe artan malzemenin FTIR spektrum görünümünde de değişiklik olduğu ve pikin şiddetinin de arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum PU ana iskeletinde kümelenme yoğunluğunu da etkileyerek polimerik malzeme zinciler

arası serbest alan meydana getirmektedir. Şekil 4.11’de katkısız PU ile katkılı PU piklerini kıyasladığımızda modifiye olan malzemelerin pik şiddetlerinin değiştiğini fakat genel PU yapısından uzaklaşmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının FTIR spektrumları

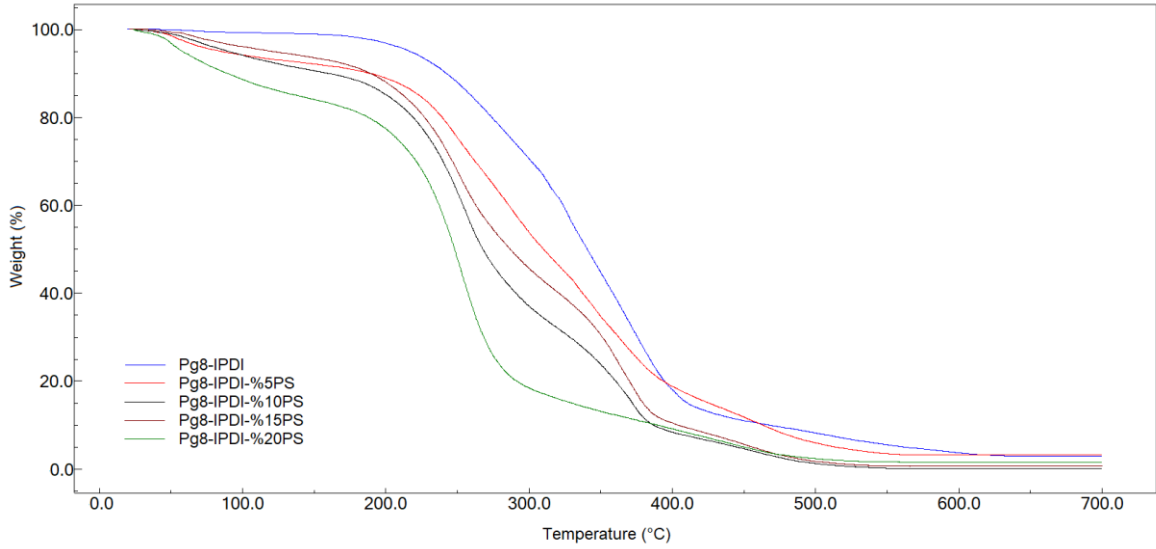
Sentezlenen malzemelerin kristalite özelliklerinin ve yapı içindeki fazların belirlenmesi için XRD tekniğinden yararlanarak yapılan analizin kıyaslamalı spektrum görüntüsü şekil 4.12’de her bir malzeme için ayrı renk ayırımında verilmiştir. Hibrit PU yapısına ait 19 ve 24 θ pikleri diğer piklere oranla daha şiddetlidir ve PU yapısı için karakteristiktir. 34 θ civarı IPDI yapısından kaynaklı bir pik görülmektedir. 1,3-PS katkılı PU yapılarının pik şiddetlerine bakıldığında oran arttıkça saf haldeki PU yapısına göre değişimler olduğu görülmektedir. Yeni grupların eklenmesi ile birlikte yapının kristalin yapısında da değişimler meydana geldiği XRD diyagramı ile ispatlanmaktadır.



Şekil 4.12 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının XRD spektrumları

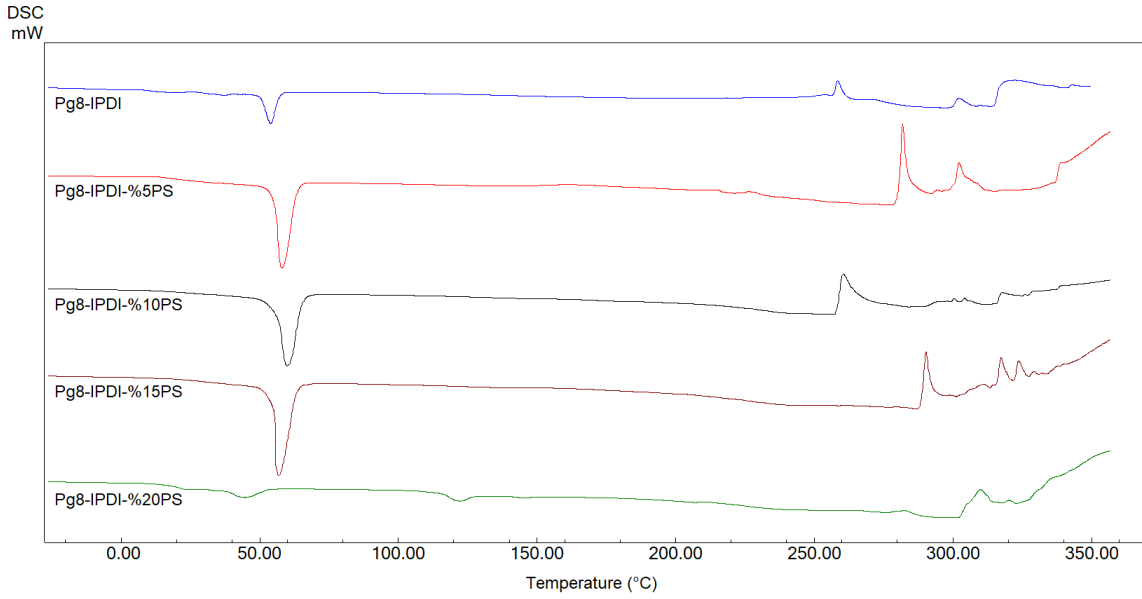
Polimerik malzemelerin termal özelliklerinin incelenmesinde DSC, TGA ve DTA analizlerinden faydalanılmıştır. Polimerik malzemenin sıcaklık veya zamanla meydana gelen kütle kayıplarının veya kazanımının incelendiği TGA analizi şekil 4.13'te verilmiştir. Saf PU yapısına ait termogram incelendiğinde üç değişik kütle kaybı belirgin olarak görülmektedir. Birinci kütle kaybı 60 °C'den başlayıp 140 °C'ye kadar devam eden % 4'lük bir kütle kaybıdır. Bu kütle kaybı yapısal olarak absorblanmış olan nemden kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı ise 200 °C'den başlayıp 400 °C'ye kadar devam eden yaklaşık % 85'lik bir kütle kaybıdır, belirgin ve oldukça nettir. Son kütle kaybı ise 400-600 °C arasında görülmektedir. Yaklaşık % 13'lük kütle kaybıdır. İkinci kütle kaybında gerçekleşen degradasyon ürünlerinin karbonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu PU yapısı kullanılarak elde edilen sulton modifiye hibrit polimerlerin TGA termogramları farklı bir yapı sergilemiştir. Genel olarak 4 değişik kütle kaybı ortaya koymaktadır. Birinci kütle kaybı saf PU yapısına benzer şekilde yapıdaki absorblanmış olan nemin desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı ise saf PU yapılarında görülmeyen ve bu yapıya has bir kütle kaybı söz konusudur. Bu kütle kaybı yapıya bağlanmış olan SO₃H gruplarının bozunmasından kaynaklanır. Ana PU iskeletinin bozunması yaklaşık olarak 210 °C civarında başlayarak 420 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu arada gerçekleşen üçüncü kütle kaybı yaklaşık olarak % 80 civarındadır ve PU yapısındaki yumuşak ve sert segmentlerin

degradasyonunu içerir. 420-600 °C arasındaki son kütle kaybı ise saf PU yapısına benzer şekilde bozunma ürünlerinin karbonizasyonudur.



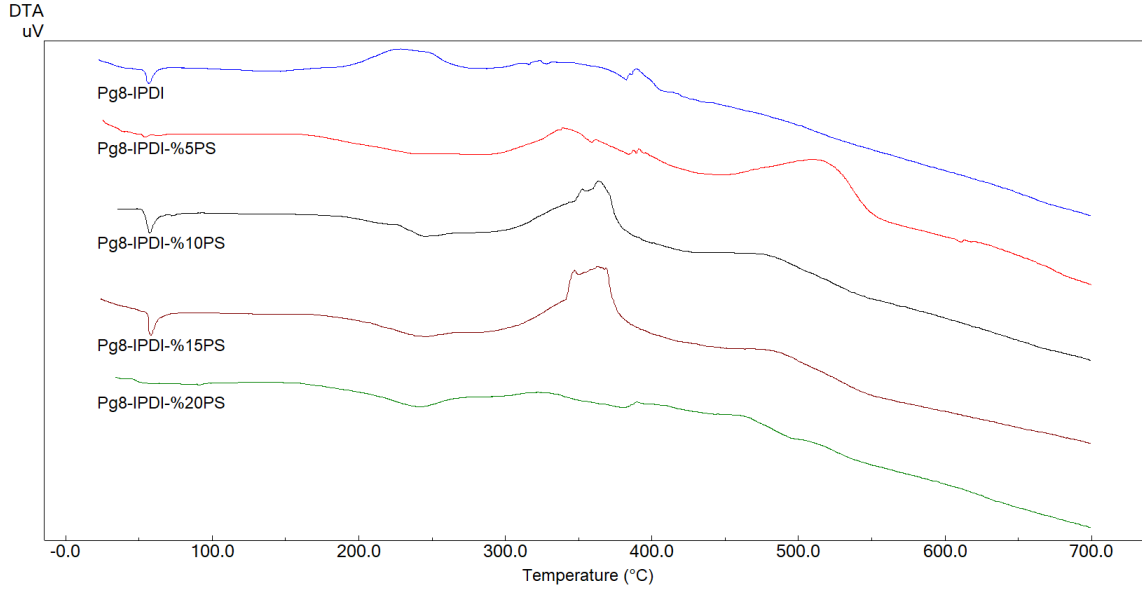
Şekil 4.13 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının TGA termogramı

Şekil 4.14'te saf PU ve sulton modifiye hibrit PU'lara ait DSC eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerde özellikle yarı kristalin yapılu PU türlerine ait erime piki net bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 56 °C civarında belirgin bir erime piki görülmektedir. Bu pikin değeri %5, %10 ve %15 modifiye yapılarda giderek artmaktadır. Yaklaşık 59 °C'ye kadar yükselmektedir. %20 modifiye yapılarda ise bu pikin kaybolduğu görülmektedir. Çünkü ana polimerik yapı modifikasyonunda kurulan sulton gruplarının artması ile zincirler arasındaki düzenlenmeler ortadan kalkmıştır ve yumuşak segmentler arasındaki bu düzenlemelerin kalkması ile daha amorf yapılar ortaya çıkmıştır. Bu değişim şekil 4.12'de görülen ve %20 x-ray spektrumu ile uyumludur. Çünkü x-ray spektrumunda bu tür için amorf karakter görülmektedir. Bu amorf yapıya bağlı olarakta polimerik yapıda bir erime piki yerine iki kademli camsı geçiş (Tg) görülür. Birinci Tg sıcaklığı 7,05 °C ve ikinci Tg sıcaklığı ise 33,93 °C'dir.



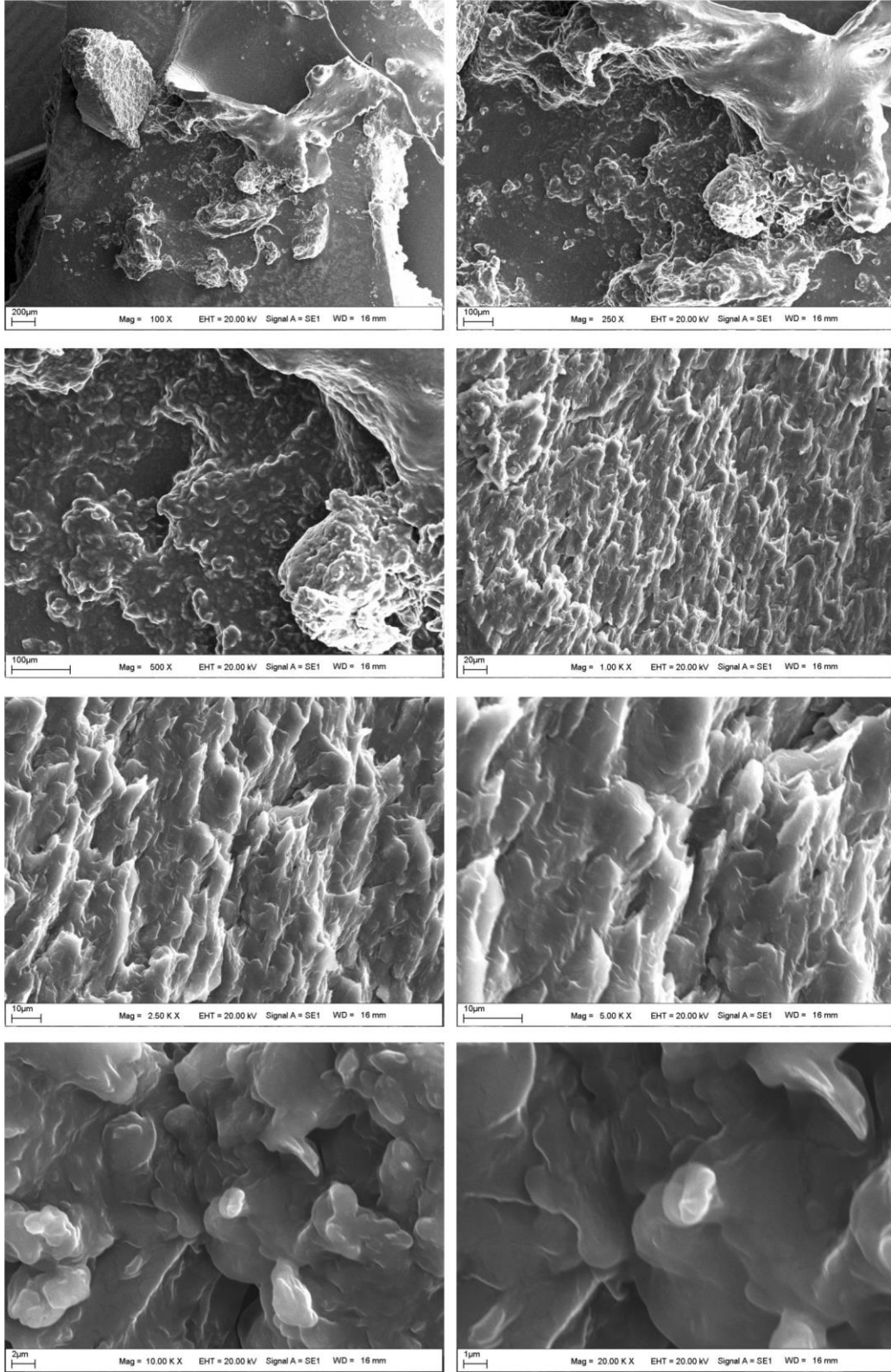
Şekil 4.14 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının DSC diyagramı

Şekil 4.15’de IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapıların DTA eğrileri görülmektedir. Bu eğriler TGA termogramları ile uyumludur. Saf PU yapısında üç temel ekzoterm söz konusudur. Birinci ekzoterm 200- 300 °C civarında olup polimerik yapıdaki sert segmentlerin ve çapraz bağlanma noktalarının bozunmasından kaynaklanır. İkinci bozunma 300-400 °C civarındadır ve PU yapısındaki yumuşak segmentlerin bozunmasından kaynaklanır. Son ekzoterm ise 400- 430 °C arasında görülür. İnce ve keskin bozunma pikidir. Bozunma ürünlerinin karbonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Sulton modifiye PU yapılarında ise öncelikle 100-200 °C arasında sulton gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan küçük bir ekzoterm görülmektedir. 220- 400 °C arasında çok net olarak PU yapısının termal degradasyonu görülür. 400 °C’den sonra ise karbonizasyon piki söz konusudur. Saf PU ve %5, % 10 ve %15 yapılarda DSC eğrileri ile uyumlu olacak şekilde erime pikleri görülmektedir. %20 modifiye yapıda ise yine DSC eğrileri ile uyumlu olan bir Tg geçişi 34 °C’ de söz konusudur.

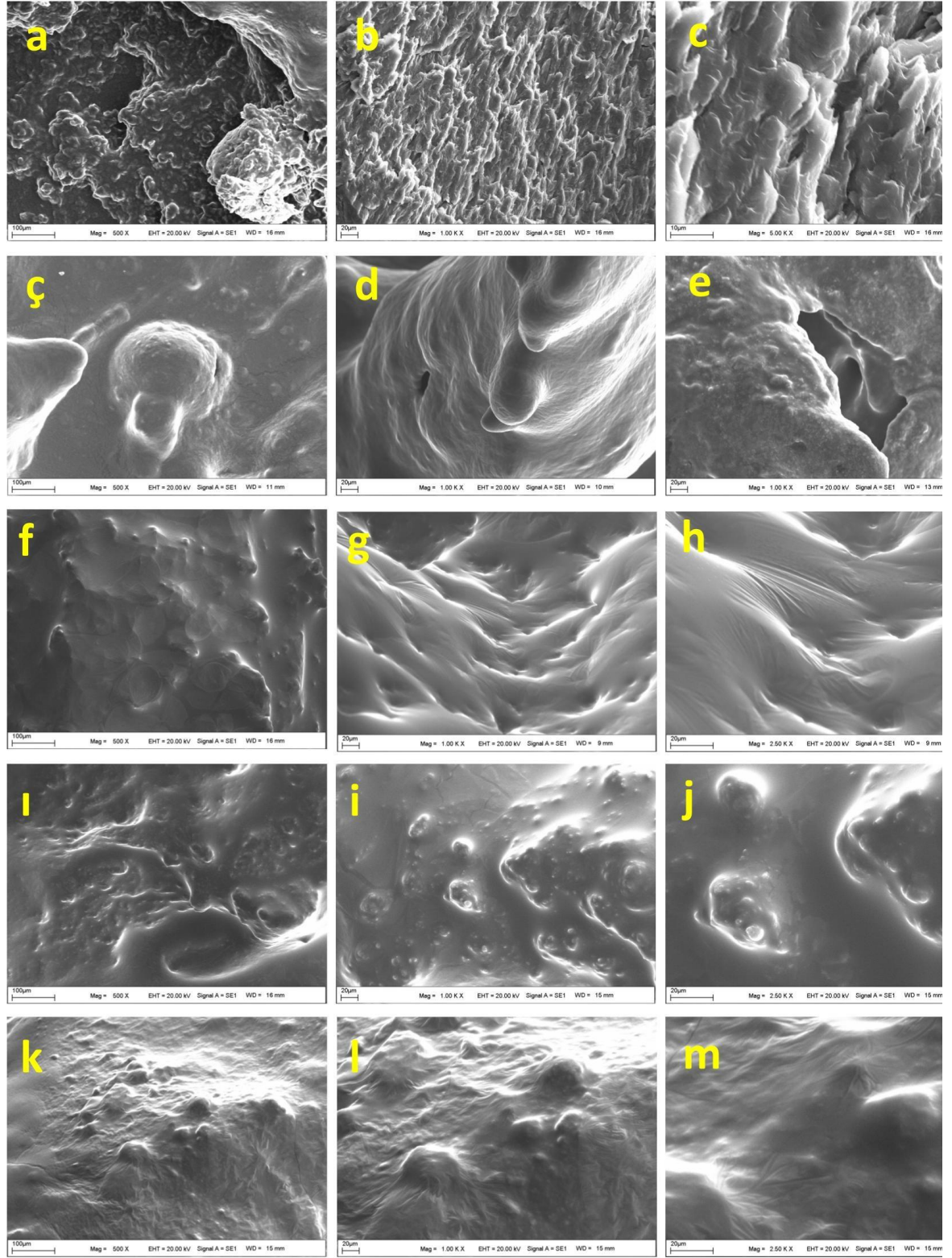


Şekil 4.15 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının DTA sonuçları

Saf PU ve bu PU üzerine gerçekleştirilen yüzey modifikasyonlu yapının morfolojik özelliklerine etkisi SEM analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.16’da saf PU yapısına ait SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında olacak şekilde detaylı olarak verilmiştir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak sünek bir morfoloji görülmektedir. Polimer yapısı düzgün ve homojendir. Herhangi bir yabancı cisim ya da faz görülmemektedir. Bu SEM görüntülerinde yer yer kaviteli yer yer düzgün bölgeler söz konusudur. Kaviteli bölgeler çoğunlukta olup polimerik yapının hibrit özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.17’de ise bu yapı üzerine gerçekleştirilen modifikasyonların yapının morfolojisini belirgin şekilde değiştirdiği görülmektedir (a, b, c: Pg8-IPDI, ç, d, e: Pg8- IPDI -%5PS, f, g, h: Pg8- IPDI -%10PS, ı, i, j: Pg8- IPDI -%15PS, k, l, m: Pg8- IPDI-%20PS). Özellikle fraktal ve kaviteli yapı tam bir homojen film morfolojisine dönüşmektedir. %20 modifiye yapıda yüzey üzerinde boşluk ve gözenekli yapı kaybolmuştur. Daha düzgün ve daha homojen bir yapı oluşmuştur. Bu sonuç kristalin morfolojisinden amorf morfolojiye geçişi ispatlamaktadır.

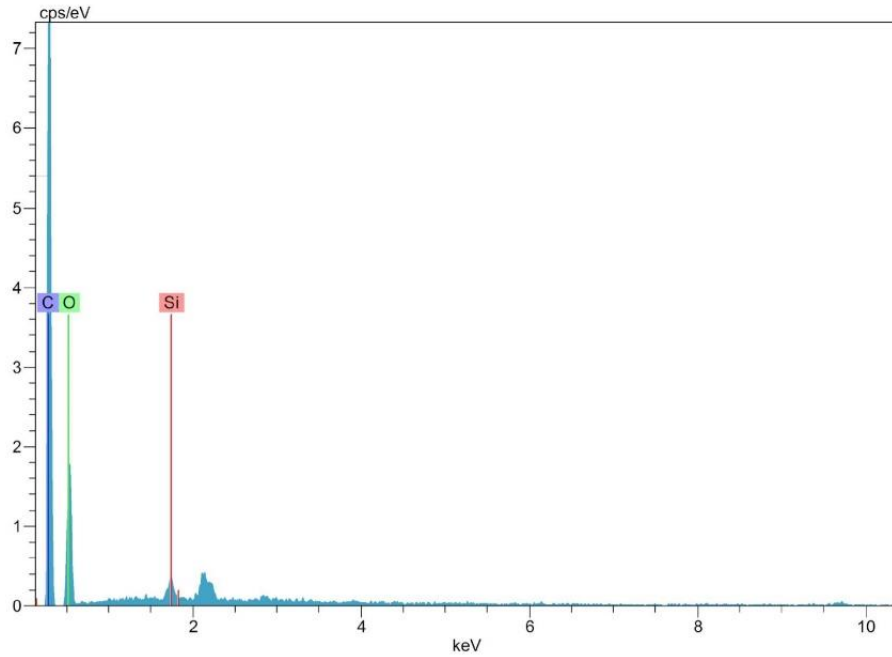


Şekil 4.16 : IPDI bazlı saf PU yapısının SEM görüntüleri

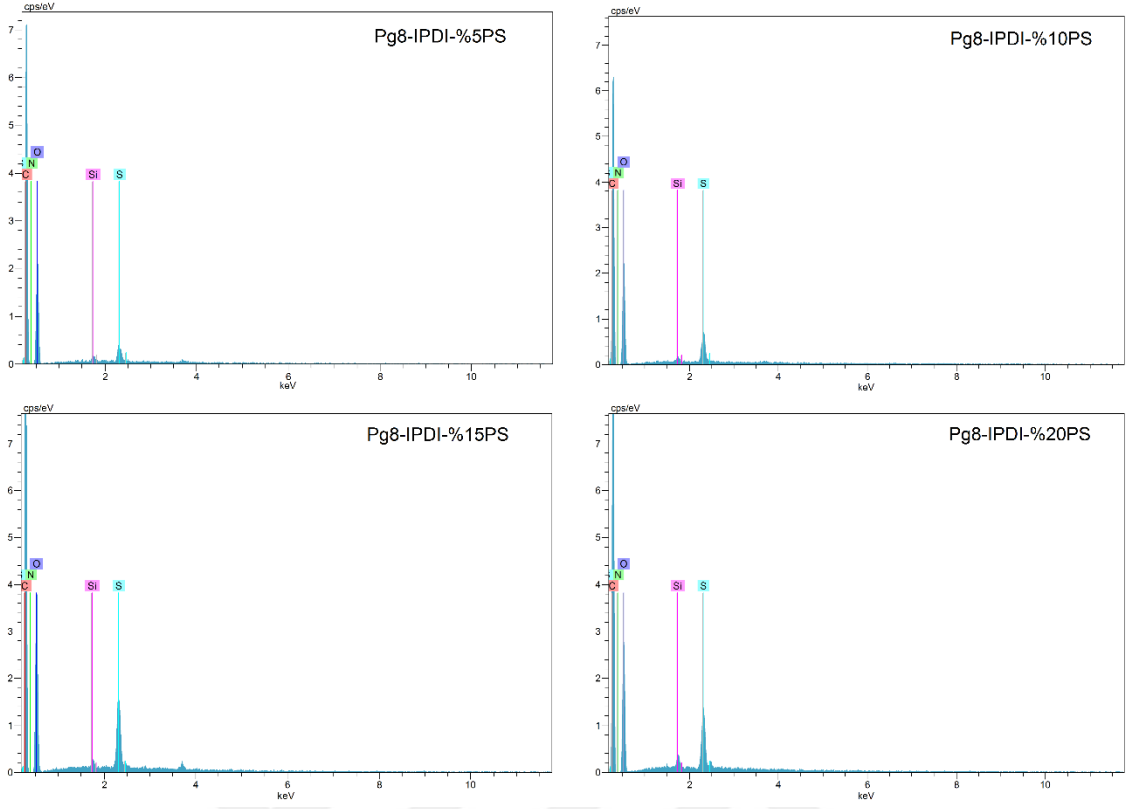


Şekil 4.17 : IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının SEM görüntüleri

Şekil 4.18’de IPDI temelli hibrit PU yapısına ait EDX spektrumu görülmektedir. Bu spektrum üzerinde görüntü alınabilmesi için bir spatır ile 20 nm Au-Pd kaplaması gerçekleştirilmiştir. Genel spektrum taraması sonucuna göre C, N, O ve Si pikleri belirgin olarak görülmektedir. Özellikle 1,739 keV’teki Si piki yapıdaki hibrit PU oluşumunu ispatlamaktadır. Ayrıca spektrumda 2,12 ve 2.34 keV’te kaplamadan kaynaklı olan Au ve Pd pikleri görülmektedir. Spektrum üzerinde herhangi bir başka elementin görülmemesi elde edilen PU yapısının oldukça saf ve temiz olduğunu ispatlamaktadır. Bu yapın üzerine sulton grupları bağlanarak elde edilen hibrit zwitteriyonik PU yapılarına ait EDX spektrumları şekil 4.19’da verilmiştir. Bu şekil üzerinde %5, %10 %15 ve %20 sulton modifiye EDX diyagramları kıyaslamalı olarak görülmektedir. Tüm yapılarda C,N,O,Si ve S pikleri net bir şekilde görülmektedir. S pikleri artan sulton modifikasyonuna bağlı olarak şiddetlenmiştir. Bu değişim istenilen sulton modifiye yapıların istenildiği oranda elde edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak IPDI yapısı kullanılmak sureti ile zwitteriyonik özellikli PU’lar başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 4.18 : IPDI bazlı hibrit PU yapılarının EDX spektrumu



Şekil 4.19: IPDI bazlı zwitteriyonik PU yapılarının EDX spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İlgili tez kapsamında kendinden anti-bakteriyel özellikler gösteren zwitteriyonik PU yapılar sentezlenmiştir. Bu sentezlerde diizosiyant yapısı değiştirilerek yapısal çeşitlilik elde edilmiştir. Ayrıca yapı üzerinde bulunan sulfonik asit gruplarının oranı artırılarak zwitteriyonik yapı ve antibakteriyel özelliklerin değişim süreci izlenmiştir. Bu sayede yüzeydeki sulfonik asit grupları artırılarak PU antibakteriyel özellikleri güçlendirilmeye çalışılmıştır.

Günümüzde antibakteriyel materyaller genellikle antibakteriyel ajanların katkılanması ile üretilmektedir. Bu tip antibakteriyel materyallerde bir salınım süreci dahilinde bakteriyel ortamlara salınarak antibakteriyel etki göstermektedir. Ancak bu süreç sonlu bir süreçtir. Bu süreçte belli bir süre sonra salım işlemi tamamlanır ve genel malzeme antibakteriyel özelliğini yitirir. Bu nedenle araştırmacılar dışardan herhangi katkı gerektirmeyen antibakteriyel özelliği kendinden olan yapıların dizayn, tasarım ve üretimine yönelik çalışmalara yönelmişlerdir. Bu süreç dahilinde yüzeyi zıt elektiriksel gruplar ile örülü polimerik yapılar ve öldür uzaklaştır mekanizmasına sahip polimerik yapılar sentezlenmiştir. Bu yapılar dahilinde polimerik fırçalar, poliektrolitler, aşı polimerleri ve sol-gel yüzey modifikasyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma dahilinde de antibakteriyel etkinliği literatürce doğrulanmış olan HSO₃ yüklü grupların hibrit PU yapılar üzerine yaygın olarak bağlanması sayesinde kendiliğinden antibakteriyel etki gösterecek zwitteriyonik PU yapılar başarı ile sentezlenmiştir. Ayrıca bu yapılar sahip oldukları lineer yan gruplar sayesinde yüzeyine bakterilerin, mayaların, küflerin ve küçük deniz canlıların tutunmasına engel olabilecek potansiyele sahiptir. Bu tip yapılar literatür açısından antifouling malzemeler olarak adlandırılmakta olup oldukça önemli yapılardır. Bu nedenle tez kapsamında materyaller antibakteriyel özellikleri yanında antifouling özelliklerede sahip olabilir. Sentezlenen PU ve zwitteriyonik yapıların en temel karakterizasyonu elementel analiz ile yapılmıştır. Burada teorik değerler ile bulunan sonuçlar arasında çok yüksek bir uyum söz konusudur. Saf PU yapılarında sadece C, H, O ve N değerleri okunurken sulton modfiyeli yapılarda S değeride okunmuştur. Bu yapıların kimyasal analizleri FTIR spektrumları ile gerçekleştirilmiştir. Saf PU yapılarında özellikle üretan bağının oluştuğuna dair 1720-1680 cm⁻¹ karbonil gerilme titreşimi, 1444 cm⁻¹'de C-N bağı gerilme titreşimi üretan bağının oluştuğunu ispatlamaktadır. Ayrıca 1000-1100 cm⁻¹'deki geniş pik yapılardaki Si-O-Si varlığını ispatlamakta ve hibrit yapıya ulaşıldığını göstermektedir. Bu

piklerin dışında klasik PU spektrumlarında görülen 3000-3600 cm^{-1} 'de OH gruplarından kaynaklı H-bağı gerilme titreşimi 1360 cm^{-1} civarında C-C polimer zincir yapısına ait gerilme titreşimi, 1200 cm^{-1} civarında C-O-C gerilme titreşimlerini de görmekteyiz. Tez kapsamında genellikle biyomedikal uygulamalar hedeflenmiştir. Bu nedenle monomer seçiminde de alifatik karakterli ve polimerik yapıda toksik olmayan HDI ve IPDI yapıları seçilmiştir. Bu yapıların ana iskeletinde buluna CH_2 ünitelerine ait C-H gerilme titreşimlerinde 2800-2950 cm^{-1} civarında belirgin bir pik verecek şekilde görülmüştür. Tüm bu pikler istenilen PU yapısının elde edildiğinin ispatıdır. Ayrıca bu yapılara sulfon grubu modifiye edildikçe sulfon gruplarından kaynaklı C-S 670 cm^{-1} 'de piklerin şiddetlendiği görülmektedir.

Çalışma sonunda termal özellikler DTA, TGA ve DSC analizleri ile incelenmiştir. Buna göre elde edilen PU yapıların yaklaşık olarak 150 dereceye kadar kararlı olduğu ve yaklaşık 50-60 derece civarı bir erime piki verdiği görülmektedir. Bu erime pikinden kaynaklı olarak elde edilen PU'ların yarı kristalin morfolojide olduğu anlaşılmaktadır. Bu yorumun doğrulanması için X-ray analizleri gerçekleştirilmiştir. Saf PU ve düşük sulfon modifiye yapılarda yaklaşık 19 ve 24 θ değerlerinde iki keskin pik görülmüştür. Bu pikler elde edilen PU yapısının yarı kristalin morfolojiye sahip olduğunu ispatlamaktadır.

KAYNAKÇA

- Adipurnama, I., Yang, M.-C., Ciach, T., & Butruk-Raszeja, B.** (2017). Surface modification and endothelialization of polyurethane for vascular tissue engineering applications: a review. *Biomaterials Science*, 5(1), 22-37.
- Akindoyo, J. O., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A.** (2016). Polyurethane types, synthesis and applications: A review. *Rsc Advances*, 6(115), 114453-114482.
- Atlar, M., & Callow, M.** (2003). The development of foul-release coatings for seagoing vessels. *Journal of Marine Design Operations*, 4, 11.
- Bergmeister, H., Seyidova, N., Schreiber, C., Strobl, M., Grasl, C., Walter, I., . . . Marchetti-Deschmann, M.** (2015). Biodegradable, thermoplastic polyurethane grafts for small diameter vascular replacements. *Acta Biomaterialia*, 11, 104-113.
- Cai, T., Li, X., Wan, C., & Chung, T. S.** (2016). Zwitterionic polymers grafted poly (ether sulfone) hollow fiber membranes and their antifouling behaviors for osmotic power generation. *Journal of Membrane Science*, 497, 142-152.
- Callow, J. A., & Callow, M. E.** (2011). Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nature Communications*, 2(1), 1-10.
- Chen, S., Zheng, J., Li, L., & Jiang, S.** (2005). Strong resistance of phosphorylcholine self-assembled monolayers to protein adsorption: insights into nonfouling properties of zwitterionic materials. *Journal of the American Chemical Society*, 127(41), 14473-14478.
- Coneski, P. N., & Wynne, J. H.** (2012). Zwitterionic polyurethane hydrogels derived from carboxybetaine-functionalized diols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(9), 4465-4469.
- Cooper, A., Nutley, M., & Wadood, A.** (2000). Protein-ligand interactions: hydrodynamics and calorimetry: Oxford University Press Oxford, New York.
- Dong, C., He, G., Li, H., Zhao, R., Han, Y., & Deng, Y.** (2012). Antifouling enhancement of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding Mg (OH) 2 nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 387, 40-47.
- Dong, D., Li, J., Cui, M., Wang, J., Zhou, Y., Luo, L., . . . Yao, F.** (2016). In situ "clickable" zwitterionic starch-based hydrogel for 3D cell encapsulation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(7), 4442-4455.
- Feng, W., Sun, E., Fujii, A., Wu, H., Niihara, K., & Yoshino, K.** (2000). Synthesis and characterization of photoconducting polyaniline-TiO₂ nanocomposite. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73(11), 2627-2633.
- Gudipati, C. S., Greenlief, C. M., Johnson, J. A., Prayongpan, P., & Wooley, K. L.** (2004). Hyperbranched fluoropolymer and linear poly (ethylene glycol) based amphiphilic crosslinked networks as efficient antifouling coatings: an insight into the surface compositions, topographies, and morphologies. *Journal of Polymer Science*, 42(24), 6193-6208.
- Hadidi, M., & Zydney, A. L.** (2014). Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions. *Journal Membrane Science*, 452, 97-103.
- Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kitayama, T., Kratochvíl, P., Kubisa, P., . . . Vohlídal, J.** (2006). Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions. *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2067-2074.

- Hsu, S. H., Tseng, H. J., & Lin, Y. C.** (2010). The biocompatibility and antibacterial properties of waterborne polyurethane-silver nanocomposites. *Biomaterials*, 31(26), 6796-6808.
- Krishnan, S., Ayothi, R., Hexemer, A., Finlay, J. A., Sohn, K. E., Perry, R., . . . Callow, J. A.** (2006). Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains. *Langmuir*, 22(11), 5075-5086.
- Kudaibergenov S., Jaeger W., Laschewsky A.** (2006) Polymeric Betaines: Synthesis, Characterization, and Application. In A. Abe, K. Dusek, S. Kobayash (Eds.), *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers. Advances in Polymer Science*, (vol. 201, pp. 157-224). Springer: Berlin, Heidelberg.
- Lalani, R., & Liu, L.** (2012). Electrospun zwitterionic poly (sulfobetaine methacrylate) for nonadherent, superabsorbent, and antimicrobial wound dressing applications. *Biomacromolecules*, 13(6), 1853-1863.
- Laschewsky, A.** (2014). Structures and synthesis of zwitterionic polymers. *Polymers*, 6(5), 1544-1601.
- Laughlin, R. G.** (1991). Fundamentals of the zwitterionic hydrophilic group. *Langmuir*, 7(5), 842-847.
- Lee, S. Y., Lee, J. S., & Kim, B. K.** (1997). Preparation and properties of water-borne polyurethanes. *Polymer International*, 42(1), 67-76.
- Li, M. Z., Li, J. H., Shao, X. S., Miao, J., Wang, J. B., Zhang, Q. Q., & Xu, X. P.** (2012). Grafting zwitterionic brush on the surface of PVDF membrane using physisorbed free radical grafting technique. *Journal of Membrane Science*, 405, 141-148.
- Liu, P., Huang, T., Liu, P., Shi, S., Chen, Q., Li, L., & Shen, J.** (2016). Zwitterionic modification of polyurethane membranes for enhancing the anti-fouling property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 480, 91-101.
- Liu, X., Hong, W., & Chen, X.** (2020). Continuous production of water-borne polyurethanes: A review. *Polymers*, 12(12), 2875.
- Lowe, A., Billingham, N., & Armes, S.** (1997). Synthesis and aqueous solution properties of novel zwitterionic block copolymers. *Chemical Communications*, 11, 1035-1036.
- Ma, C., Zhou, H., Wu, B., & Zhang, G.** (2011). Preparation of polyurethane with zwitterionic side chains and their protein resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2), 455-461.
- Mi, L., & Jiang, S.** (2012). Synchronizing nonfouling and antimicrobial properties in a zwitterionic hydrogel. *Biomaterials*, 33(35), 8928-8933.
- Molino, P. J., Campbell, E., & Wetherbee, R.** (2009). Development of the initial diatom microfouling layer on antifouling and fouling-release surfaces in temperate and tropical Australia. *Biofouling*, 25(8), 685-694.
- Pujol-Fortin, M. L., & Galin, J. C.** (1991). Poly (ammonium alkoxydicyanoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly (zwitterions). *Macromolecules*, 24(16), 4523-4530.
- Ren, P. F., Fang, Y., Wan, L. S., Ye, X. Y., & Xu, Z. K.** (2015). Surface modification of polypropylene microfiltration membrane by grafting poly (sulfobetaine methacrylate) and poly (ethylene glycol): Oxidative stability and antifouling capability. *Journal of Membrane Science*, 492, 249-256.
- Schultz, M., Bendick, J., Holm, E., & Hertel, W.** (2011). Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), 87-98.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R.** (2017). *Principles of instrumental analysis*: Cengage Learning.
- Szycher, M.** (1999). *Szycher's handbook of polyurethanes*: CRC Press.

- Tu, K., Shen, P., Li, J., Fan, B., Yang, C., & Du, R.** (2015). Preparation of enduringly antifouling PVDF membrane with compatible zwitterionic copolymer via thermally induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(7).
- Van Holde, K. E., Johnson, W. C., & Ho, P. S.** (2006). Principles of physical biochemistry: Prentice Hall.
- Wang, L., Zhu, Y., & Qu, J.** (2017). Preparation and assistant-film-forming performance of aqueous polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coatings*, 105, 9-17.
- Yang, W., Xue, H., Carr, L. R., Wang, J., & Jiang, S.** (2011). Zwitterionic poly (carboxybetaine) hydrogels for glucose biosensors in complex media. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 2454-2459.
- Ye, H., Wang, L., Huang, R., Su, R., Liu, B., Qi, W., & He, Z.** (2015). Superior antifouling performance of a zwitterionic peptide compared to an amphiphilic, non-ionic peptide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(40), 22448-22457.
- Yen, M. S., & Kuo, S. C.** (1996). Effects of mixing procedure on the structure and physical properties of ester-ether-type soft segment waterborne polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(10), 1639-1647.
- Yuan, Y., Ai, F., Zang, X., Zhuang, W., Shen, J., & Lin, S.** (2004). Polyurethane vascular catheter surface grafted with zwitterionic sulfobetaine monomer activated by ozone. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35(1), 1-5.
- Zhang, Y., Wang, Z., Lin, W., Sun, H., Wu, L., & Chen, S.** (2013). A facile method for polyamide membrane modification by poly (sulfobetaine methacrylate) to improve fouling resistance. *Journal of Membrane Science*, 446, 164-170.
- Zheng, L., Sundaram, H. S., Wei, Z., Li, C., & Yuan, Z.** (2017). Applications of zwitterionic polymers. *Reactive and Functional Polymers*, 118, 51-61.
- Zhiguo, H., Qiaolong, Y., & Dening, W.** (2003). Morphology of waterborne polyurethane/phenolic resin dispersion and the properties of its hybrid film with sio₂. *Acta Polymerica Sinica*, 2.
- Zhu, J., Su, Y., Zhao, X., Li, Y., Zhao, J., Fan, X., & Jiang, Z.** (2014). Improved antifouling properties of poly (vinyl chloride) ultrafiltration membranes via surface zwitterionization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(36), 14046-14055.

ÖZGEÇMİŞ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2021, İnönü Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya

MESLEKİ DENEYİM:

- **Laboratuvar Teknisyeni ve Veri Analisti (4 yıl)**- Hites Laboratuvarı, School of Public and Environmental Affairs, Indiana University, Bloomington (Ocak 2012-Eylül 2015)

Amerika Birleşik Devleti ve Kanada'nın birlikte yürüttüğü "Integrated Atmosphere Deposition Network" adlı projede her ayın belli zamanlarında toplanan göl ve yağmur suyu örneklerinin tüm laboratuvar analizlerinde çalıştım. Çıkan sonuçların Gaz Kromatografi cihazında analizlerini yapıp Hewlett Packard 5890 ve 6890 yazılımlı programında çıkan sonuçların değerlendirmesini yaptım. Bütün bu verilerin Amerika Birleşik Devleti Çevre Bakanlığı'na raporlanması sürecinde çalıştım.

SERTİFİKALAR ve EĞİTİMLER:

- **R Programlama Dili Eğitim Kampı** (Indiana University, Center of Excellence for Women in Technology), Mayıs 2017
- **R Programlama Dili Eğitimi** (Lynda.com Inc), Nisan 2017
- **Statistics Foundations 1** (Lynda.com Inc), Nisan 2017
- **Statistics Foundations 2** (Lynda.com Inc), Mayıs 2017
- **Statistics Foundations 3** (Lynda.com Inc), Mayıs 2017
- **Güvenli Laboratuvar Kimyasalları Eğitimi** (Indiana University, Environmental Health and Safety), Şubat 2012
- **MS Office Productivity Series** (Indiana University, Information Technology Training), Ekim 2011
- **Excel End-User Series** (Indiana University, Information Technology Training), Ekim 2011

- **Web Markup and Style Coding Series** (Indiana University, Information Technology Training), Ekim 2011
- **Excel Advanced End-User Series** (Indiana University, Information Technology Training), Kasım 2011
- **Good Manufacturing Practice Certificate**, Ağustos 2007

KULLANILAN CİHAZLAR:

- **Gaz Kromatografisi** (Hewlett Packard 5890 and 6890 with auto samplers 7673A and electronic pressure control)
- **Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)**

YABANCI DİL

- **İngilizce-** Çok iyi
- **İtalyanca-** Orta