T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEKSTRİN TEMELLİ POLİMERLERİN SENTEZİ, YÜZEY MODİFİKASYONU VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI

MELİKE KANTARCIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

AĞUSTOS 2017

Tezin Başlığı: Dekstrin Temelli Polimerlerin Sentezi, Yüzey Modifikasyonu ve Biyomedikal Uygulamaları

Tezi Hazırlayan: Melike KANTARCIOĞLU

Sınav Tarihi: 03.08.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, üçüncü isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Burhan ATEŞ

.....

Yrd.Doç.Dr. Nagihan Mehpare KARAASLAN

.....

Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Dekstrin Temelli Polimerlerin Sentezi, Yüzey Modifikasyonu ve Biyomedikal Uygulamaları" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Melike KANTARCIOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEKSTRİN TEMELLİ POLİMERLERİN SENTEZİ, YÜZEY MODİFİKASYONU VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI

MELİKE KANTARCIOĞLU

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

103 + xiii sayfa

2017
Danışman: Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Bu çalışmanın amacı, biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek desktrin temelli poliüretanların sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmada aynı zamanda sentezlenen polimerlerin farklı biyomedikal uygulamalarda kullanılması hedeflenmiştir.

Çalışmada, öncelikle çapraz bağlayıcı bağlayıcı üniteler olarak lineer ve siklodekstrinler ile 4,4'-diizosiyanodisiklohegzil metan ve polietilen glikol 200'den Biyouyumlu poliüretan yapılar çözelti polimerizasyon tekniği ile sentezlendi. Sentezlenen dektrin temelli polimerler FTIR, TGA, DTA, DSC sıvı temas açısı ve SEM teknikleri ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen poliüretanlar amperometrik dopamin sensörü, biyouyumlu geçirgen yüzey kaplamaları ve siprofloksasin salım sistemi olarak uygulanmıştır.

Sentezlenen siklodesktrin temelli poliüretan çözeltileri çıplak Pt elektrot yüzeyine damlatılarak poliüretan modifiye Pt elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan elektrotlar elektroaktif ve elektroaktif olmayan interferantlar varlığında dopaminin seçici ve hassas belirlenmesi için kullanıldı. 0,5 – 5,0 mmol/L dopamin derişim aralığında modifiye edilen elektrot dopamin doğrusal ve yüksek duyarlılıkta yanıt vermektedir. R^2 değeri 0,9805 olarak bulunmuştur. Diğer biyomedikal uygulamada, geçirgen biyouyumlu filmler olarak lineer dektrin temelli poliüretanlar yaklaşık %85 optik geçirgenlik gösterdiler. Antibakteriyel film olarak, siklodektrin temelli poliüretanlar kontrollü siproflaksasin salım sistemleri için başarılı olarak kullanıldı. Antibakteriyel testlerde, poliüretan filmlere ait zon çapları *E. coli* ve *B. subtilis* bakteri türleri için sırasıyla 27,3±4,16 ve 28,4±4,00 mm olarak kaydedilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Poliüretan, dektrin, biyomedikal uygulamalar, sensör.

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS, SURFACE MODIFICATION AND BIOMEDICAL APPLICATION OF DEXTRIN BASED POLYMERS

MELİKE KANTARCIOĞLU

İNÖNÜ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMİSTRY

103 + xiii pages

2017
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

The aim of this work, is to examine of structural properties and the synthesis of dextrin-based polyurethanes which can be used in biomedical applications. In the study, it was also aimed to use the synthesized polymers in different biomedical applications

In the work, firstly, the biocompatible polyurethane structures were synthesised from 4,4'-diisocyanatocyclohexyl methane and polyethylene glycol 200 with lineer dextrin and cyclodextrin as crosslinker units, by solution polymerization technique. Synthesized polyurethanes were examined FTIR, TGA, DTA, DSC and SEM techniques in terms of structure. They have also used an amperometric dopamine sensor, biocompatible transparent coating materials and Ciprofloxacin release system.

The polyurethane-modified Pt electrodes were formed by dropping the synthesized cyclodexrin based polyurethane solution on the bare Pt electrode surface. The prepared electrodes were used for selective and sensitive determination of dopamine in the presence of the electroactive and non-electroactive interferants. in the range of 0.5 - 5.0 mmol / L dopamine concentration, The modified electrode showed with linear and high selective response for dopamine. The R^2 value was found to be 0.9805. In other biomedical application, the linear dextrin-based polyurethanes as transparent biosuitable films showed approximately 85% optic transparancy. Cyclodexrin based polyurethanes as antibacterial films, succesfuly used for controlled ciprofloxacin release system. In antibacterial tests, zone diameters of polyurethane films were recorded as 27.3 ± 4.16 and 28.4 ± 4.00 mm for *E. coli* and *B. subtilis* bacterial species, respectively.

KEYWORDS: Polyurethane, dextrin, biomedical applications, sensor.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan, deneysel çalışmalarım sırasında ilgi ve anlayış göstererek desteğini esirgemeden her türlü yardımı sağlayan, bilimsel vizyon kazanmamdaki en büyük destekçim danışman hocam Sayın Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Tezimin deneysel aşamasında engin bilgi ve deneyimleriyle maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Dr. Merve Gökşin KARAASLAN'a,

Tezimin deneysel aşamasında yardımlarını gördüğüm İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof Dr. Burhan ATEŞ'e,

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Perihan YILMAZ, Büşra AKSOY ve İmren ÖZCAN arkadaşlarıma,

Minnettarlığımı kelimelerle anlatamayacağım, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve hayatımın her anında yanımda olan sevgili ANNEM ve BABAM'a

Teşekkür ederim…

Çalışmayı 2016/17 nolu ve "Dekstrin Temelli Polimerlerin Sentezi, Yüzey Modifikasyonu ve Biyomedikal Uygulamaları" başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa No
	ÖZET	i
	ABSTRACT	ii
	TEŞEKKÜR	iii
	İÇİNDEKİLER	vi
	ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
	TABLOLAR DİZİNİ	xi
	SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.	Biyoplastikler	4
2.1.1.	Biyoplastiklerin sentez yöntemleri	10
2.1.2.	Biyoplastiklerin uygulama alanları	14
2.2.	Destrinler ve Uygulama Alanları	15
2.2.1.	Linner desktrinler ve medikal alandaki önemi	16
2.2.2.	Siklodekstrinler desktrinler ve medikal alandaki önemi	18
2.2.3.	Desktrin temelli polimerler	20
2.3.	Poliüretanlar	27
2.3.1.	Poliüretanların genel özellikleri	27
2.3.2.	Poliüretan üretimi için kullanılan maddeler	28
2.3.2.1.	İzosiyonatlar	28
2.3.2.2.	Dioller/Polioller	28
2.3.2.3.	Katalizörler	30
2.3.3.	Poliüretanların sınıflandırılması	30
2.3.3.1.	Termoplastik poliüretanlar	31
2.3.3.2.	Termoset poliüretanlar	35
2.3.4.	Poliüretanların sentezi	36
2.3.5.	Poliüretanların kullanım alanları	40

2.4.	Poliüretanların Analiz Yöntemleri	42
2.5.	Amaç	50
3.	MATERYAL VE METOD	52
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
3.2.	Kullanılan Cihazlar	53
3.3.	Poliüretan Yapıların Sentezi	53
3.4.	Poliüretan Yapıların Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin Karakterizasyonu	54
3.5.	Poliüretan Yapıların Termal Karakterizasyonu	54
3.6.	Poliüretan Yapıların Biyomedikal Uygulamaları	55
3.6.1.	β-Siklodekstrin temelli polimerlerin dopamin sensör uygulaması.	55
3.6.2.	Lineer dekstrin temelli poliüretan yapılarının transparan yüzey özelliğinin incelenmesi	56
3.6.3.	β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının antibakteriyel etkisi	56
3.6.4.	β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının yüzey modfikasyonu.	57
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	58
4.1.	Dekstrin Temelli Poliüretanların Yapısal Karakterizasyonları	58
4.1.1.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu	58
4.1.2.	β-siklodekstrin ile kafeik asit temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu	63
4.1.3.	Dekstrin temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu	67
4.1.4.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli polimerlerin yapısal karakterizasyonu	72
4.2.	Dekstrin Temelli Poliüretanların Biyomedikal Uygulamaları	76
4.2.1.	β-Siklodekstrin temelli poliüretanların dopamin sensör uygulamaları	77
4.2.2.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların transparan yüzey uygulamaları	82
4.2.2.1.	PU-200-D poliüretan yapılarının transparan yüzey uygulaması	82

4.2.2.2	PU-200-CA-D poliüretan yapılarının transparan yüzey uygulaması	85
4.2.3.	β-Siklodekstrin temelli poliüretan yapıların antibakteriyel test sonuçları	87
4.2.4.	β-Siklodekstrin temelli poliüretan yapıların yüzey modifikasyonu sonuçları	90
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA	92
	Kaynaklar	95
	ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1.	Yenilenebilir kaynaklardan polimer üretim yöntemleri [1].	2
Şekil 2.1.	Biyoplastikler [3]	5
Şekil 2.2.	Nişasta temelli bazı biyoplastikler, a) pektin, b) poli(glukonik asit), c) Polygalakturonik asid esteri, d) pektin amid.	7
Şekil 2.3.	Bazı biyoplastiklerin sentez reaksiyonları [4].	10
Şekil 2.4.	Yeşil malzemelerin sınıflandırlıması [5, 7]	11
Şekil 2.5.	Yenilenebilir kaynaklardan polietilenteraftalat ve polibütilenteraftalat üretimi [8].	13
Şekil 2.6.	Karbonhidrat kaynağından poliakrilatların sentez [4].	14
Şekil 2.7.	Farklı dekstrin yapıları [27]	16
Şekil 2.8.	Kimyasal yapıları (a) α-siklodekstrin (α-SD) (b) β -siklodekstrin (β -SD) (c) γ –siklodekstrin (γ-SD) [29].	18
Şekil 2.9.	(A) Siklodekstrin molekülünün 3D sistematik gösterimi (B) α-SD (n=6), β-SD (n=7) ve γ-SD için belirtilen fiziksel boyutları (n=8) [30]	19
Şekil 2.10.	Siklodeksrin ve konuk bileşik inklüzyon kompleks bileşik (1:1) oluşumu [31, 32].	20
Şekil 2.11.	Dekstrin yapısının vinil asetat ile modifikasyonu ve dekstrin temelli hidrojel eldesi [45]	22
Şekil 2.12.	Dekstrin temelli misel yapılarının sentezi [46].	23
Şekil 2.13.	Dekstrin temelli hidrojellere ait SEM görüntüleri [48].	24
Şekil 2.14.	Ağ yapılı dekstrin hidrojellereri [49].	25
Şekil 2.15.	Polar monomerler ile dekstrin temelli hidrojel sentezi [6]	26
Şekil 2.16.	Poliüretan sentezi	27
Şekil 2.17.	Poliüretan yapısındaki yumuşak ve sert segmentler [69].	31
Şekil 2.18.	Poliüretan sentezi genel şeması (a) ve bu reaksiyon sırasında oluşan yan reaksiyonlar, ürea (b), biüret (c), allofanat (d), dimer (e), trimer (f), karbodimid ve üretonimin oluşumları [91].	37
Şekil 2.19.	Poliüretan yapısı için örenek bir FTIR spektrumu görülmektedir [93].	46

Şekil 2.20.	Farklı termal analiz teknikleri ile elde edilmiş Termal analiz termogramları.	47
Şekil 2.21.	Bir poliüretan yapılarına ait AFM, SEM ve TEM görüntüleri [69].	50
Şekil 4.1.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların FTIR spektrumları.	59
Şekil 4.2.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların TGA termogramları.	60
Şekil 4.3.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların DTA termogramları.	61
Şekil 4.4.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların DSC termogramları ve Tg değerleri.	61
Şekil 4.5.	β-siklodekstrin temelli poliüretanların SEM görüntüleri.	62
Şekil 4.6.	PU-200-βCD1 (a), PU-200-βCD3 (b), PU-200-βCD5 (c) ve PU-200-βCD10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları	62
Şekil 4.7.	β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların FTIR spektrumları.	64
Şekil 4.8.	β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların TGA termogramları.	65
Şekil 4.9.	β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DTA termogramları.	65
Şekil 4.10.	β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DSC termogramları.	66
Şekil 4.11.	β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.12.	PU-200-CA-βCD1 (a), PU-200-CA-βCD3 (b), PU-200-CA-βCD5 (c) ve PU-200-CA-βCD10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları	67
Şekil 4.13.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların FTIR spektrumları.	68
Şekil 4.14.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların TGA termogramları.	69
Şekil 4.15.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların DTA termogramları.	70
Şekil 4.16.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların DSC termogramları.	70
Şekil 4.17.	Lineer dekstrin temelli poliüretanların SEM görüntüleri.	71
Şekil 4.18.	PU-200-D1 (a), PU-200-D3 (b), PU-200-D5 (c) ve PU-200-D10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları	71
Şekil 4.19.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların FTIR spektrumları.	73

Şekil 4.20.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların TGA termogramları.	74
Şekil 4.21.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DTA termogramları.	74
Şekil 4.22.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DSC termogramları.	75
Şekil 4.23.	Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların SEM görüntüleri	75
Şekil 4.24.	PU-200-CA-D1 (a), PU-200-CA-D3 (b), PU-200-CA-D5 (c) ve PU-200-CA-D10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları	76
Şekil 4.25.	PU-200-βCD1, PU-200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 modifiye elektrotların 2 mmol/L dopamin, 2 mmol/L ürik asit ve 2 mmol/L ürik asit için DVP sonuçları.	78
Şekil 4.26.	Farklı kalınlıkta PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotların 2 mmol/L dopamin için DPV yanıtları	79
Şekil 4.27.	2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun artan dopamin için DVP yanıtları (Dopamin derişimleri; 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 ve 5.0 mmol/L)	80
Şekil 4.28.	2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun dopamin için kalibrasyon eğrisi (Dopamin derişimleri; 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 ve 5.0 mmol/L)	80
Şekil 4.29.	5 mmol/L dopamin derişimi için 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun tekrarlanabilirlik sonuçları.	81
Şekil 4.30.	PU-200-D1 yapılarının UV spektrumu.	83
Şekil 4.31.	PU-200-D3yapılarının UV spektrumu.	83
Şekil 4.32.	PU-200-D5 yapılarının UV spektrumu.	84
Şekil 4.33.	PU-200-D10 yapılarının UV spektrumu.	84
Şekil 4.34.	PU-200-CA-D1 yapılarının UV spektrumu.	85
Şekil 4.35.	PU-200-CA-D3 yapılarının UV spektrumu.	86
Şekil 4.36.	PU-200-CA-D5 yapılarının UV spektrumu.	86
Şekil 4.37.	PU-200-CA-D5 yapılarının UV spektrumu.	87
Şekil 4.38.	*Escherichia coli* üzerinde PU-200-BCD' e ait zon çapları A.) PU-200-BCD/0 mg siproflaksasin B.) PU-200-BCD/1 mg siproflaksasin C.) PU-200-BCD/2,5 mg siproflaksasin D.) PU-200-BCD/5 mg siproflaksasin	88
Şekil 4.39.	*Bacillus subtilis* üzerinde PU-200-BCD' e ait zon çapları A.)	89

PU-200-BCD/0 mg siproflaksasin B.) PU-200-BCD/1 mg siproflaksasin C.) PU-200-BCD/2,5 mg siproflaksasin D.) PU-200-BCD/5 mg siproflaksasin

Şekil 4.40. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının PEG200, PEG400 ve PEG600 grupları ile yüzey modifikasyonu sonrası FTIR spektrumları 90

Şekil 4.41. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının PEG200, PEG400 ve PEG600 grupları ile yüzey modifikasyonu sonrası AFM görüntüleri 91

Şekil 5.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan polisakkarit türleri [16]. 92

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Biyoplastikler ve kullanım alanları.	9
Tablo 2.2	Bazı yeşil plastiklerin ve HDPE'nin özellikleri.	12
Tablo 2.3.	Poliüretanların yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.	43
Tablo 2.4.	Poliüretan yapılarına ait temel pikler ve bu piklerin dalga sayısı değerleri	44
Tablo 3.1	Sentez çalışmasında kullanılan bileşikler.	52
Tablo 3.2.	Çalışma kapsamında sentezlenen poliüretanlar ve monomer oranları.	53
Tablo 4.1.	Siproflaksasin katkılanan PU-200-BCD’ e ait zon çapları.	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

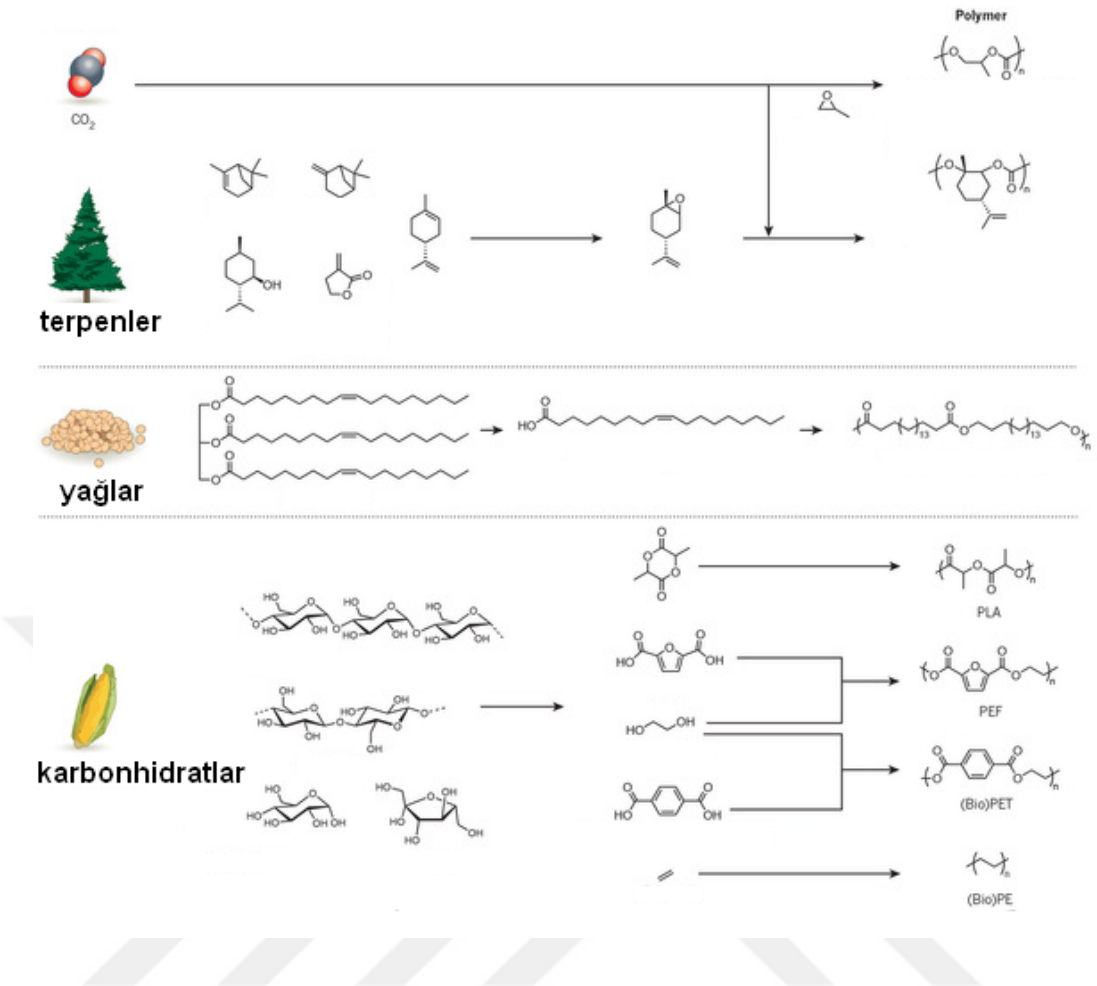
βCD	β-siklodekstrin
CA	Kafeik Asit
D	Dekstrin
DMF	*N*,*N*-Dimetilformamit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans Spektroskopi
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
PE	Polietilen
PEG	Poli(etilen glikol)
PU	Poliüretan
PU-200- βCD1	βCD ile sentezlenen %1 βCD, %99 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200- βCD3	βCD ile sentezlenen %3 βCD,%97 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200- βCD5	βCD le sentezlenen %5 βCD,%95PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200- βCD10	βCD ile sentezlenen %10 βCD,%90PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-βCD1	%1 βCD ile sentezlenen %5 kafeik asit, %94 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-βCD3	%3 βCD ile sentezlenen %5 kafeik asit, %92 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-βCD5	%5 βCD ile sentezlenen %5 kafeik asit, %90 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-βCD10	%10 βCD ile sentezlenen %5 kafeik asit, %85 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-D1	%1 Dekstrin ile sentezlenen %99 PEG 200 ihtiva eden poliüretan

PU-200-D3	%3Dekstrin ile sentezlenen %97 PEG 200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-D5	%5Dekstrin ile sentezlenen %95 PEG 200ihtiva eden poliüretan
PU-200-D10	%10Dekstrin ile sentezlenen %90 PEG 200ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-D1	%1Dekstrin ile sentezlenen %5kafeik asit, %94 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-D3	%3Dekstrin ile sentezlenen %5kafeik asit, %92 PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-D5	%5Dekstrin ile sentezlenen %5kafeik asit, %90PEG200 ihtiva eden poliüretan
PU-200-CA-D10	%10Dekstrin ile sentezlenen %5kafeik asit, %85PEG200 ihtiva eden poliüretan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofuran
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Günümüzde modern insanın polimer kimyası alanındaki talepleri giderek artmaktadır. Bu artış beraberinde artan polimerik malzeme kullanımını ve pek çok çevresel problemi de beraberinde getirmektedir. Günlük yaşamımızın hemen hemen her alanında polimerik malzemeleri kullanmaktayız. Özellikle, ambalaj, film, köpük, yumuşak ve sert plastik gibi yaygın kullanımların yanı sıra otomotiv, havacılık, sağlık ve inşaat endüstrilerinde pek çok polimerik malzeme artan bir taleple beraber kullanılmaktadır. Günümüzde polimerik malzemelerin temel ham girdileri ise özellikle petrol menşeylidir. Artan talep ve azalan petrol kaynakları bu alanda yeni arayışları beraberinde getirmektedir. Bitkisel kaynaklı yenilenebilir kaynaklara olan yönelimler oldukça önemli sonuçlar vermiştir. Bu durum, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polilaktik asit ve poliglikolik asit gibi doğa dostu polimerlerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Ancak günümüzde kullanılan spesifik özellikli polimerlerin temel özellikleri düşünüldüğünde bu tür polimerler oldukça yetersiz kalmaktadır. Özellikle modern teknolojide kullanılan malzemelerin özellikleri giderek artmakta, daha yüksek fonksiyonel özellikler gerekmektedir. Bu bağlamda günümüz teknolojik malzeme gereksinimlerini sağlayacak ancak çevre dostu ve yenilenebilir kaynaklı polimer sentezleri üzerine çalışmalar oldukça yaygın ve önemlidir.

Günümüzde yenilenebilir kaynak olarak genellikle karbondioksit, terpenler, proteinler, lignin, yağlar ve karbonhidratlar kullanılmaktadır (Şekil 1.1) [1]. Çoğunluğu bitkisel ve hayvansal olan bu kaynaklar biyouyumlu ve biyobozunur yapıdadırlar. Bu nedenle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler biyoplastikler olarak adlandırılmaktadır. Sentetik polimerlerin doğada geç bozunması ve kaynaklarının petrol menşeyli oluşu biyoplastikler alanındaki çalışmaları kaçınılmaz kılmıştır. Günümüzde bu mantıktan yola çıkılarak pek çok biyoplastik sentezlenmiş olmasına rağmen halen istenilen mekanik ve kimyasal kararlılıkta polimer yapılarına ulaşılamamıştır. Biyopolimerlerin mekanik, termal ve kimyasal kararlılıklarının arttırılması için yarı sentetik yapılı sentezler gerçekleştirilmektedir. Bu sentezlerde kitin, kitosan, selüloz ve bazı proteinler diğer sentetik polimer yapıları ile kopolimerleştirilmekte yâda modifiye edilmektedir. Bu sayede elde edilen yapıların bir yönü ile biyouyumlu diğer yönü ile yüksek özelliklere sahip olması amaçlanmaktadır.



Şekil 1.1. Yenilenebilir kaynaklardan polimer üretim yöntemleri [1].

Gerçekleştirilen bu çalışma dahilinde çağımızın önemli bir parçası olan ve oldukça yüksek kullanım oranı nedeni ile kullanımı sonrasında önemli çevre problemlerine neden plastik malzemelerin yerini alabilecek biyobozunur, biyouyumlu ve pek çok biyomedikal uygulamada kullanılabilecek polimer yapılarının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç dahilinde, özellikle oligosakkarit formunda olan dekstrin yapıları içeren polimerler sentezlenmiştir. Bu yapılarda halkalı bir yapıya sahip olan yüksek fonksiyonalite özelliği bulunan siklodekstrin gruplarına öncelik tanınmış olup bu yapılarda hazırlanacak olan polimerlerin sensör, biyouyumlu polimerik film, enzim immobilizasyon matriksi, ilaç taşıyıcı sistem ve yara örtü malzemesi olarak kullanılabilirlikleri belirlenmiştir. Elde edilen yapılar esnek, ışık geçirgenliği yüksek ve şeffaf film yapısındadır. Kolay adezyon gösterebilir ve bir yüzeye kaplanabilirler. Sonuç olarak çalışma kapsamında

sentezlenen dekstrin yapıları içeren poliüretanlar diğer petrol türevli polimerlere göre daha çevre dostu ve biyouyumlu olarak umut vadetmektedirler. Ayrıca hazırlanan polimerler yaygın olarak kullanılan biyopolimerlere göre daha yüksek termal ve mekanik kararlılık özellikleri göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

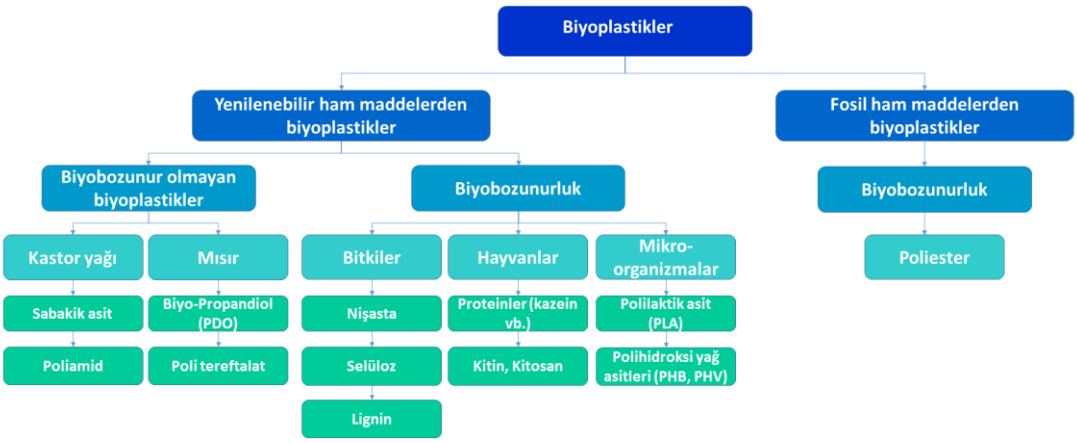
2.1. Biyoplastikler

Polimerler ard arda aynı yâda farklı atom ve atom gruplarının bağlanması ile oluşmuş heterojen, polidispers makromoleküler yapılardır. Bu polimerik yapıların koruyucu, plastikleştirirci, renklendirici ve antioksidan gibi katkı maddeleri ile karıştırılarak şekillendirilmiş ve bu şeklini muhafaza edebilen haline ise plastikler adı verilir. Plastikler, günümüzde ambalajdan, elyafa, sürgerden, izolasyon malzemelerine kadar hemen hemen her endüstri alanında kullanılan malzemelerdir. Ancak, özellikle gıda ambalajları ve plastik menşeyli inşşat atıkları ile doğada artan bir birikime sahiptirler. Bu nedenle, çevre ve insan sağlığı üzerinde oldukça önemli bir tehdit olmaya devam etmektedirler [2]. Özellikle yaygın olarak kullanılan pek çok plastik malzeme gerek kullanım sıklığı gereksede doğadaki çözünme süreci göz önüne alındığında çevresel problemler oluşturmaktadır. Plastiklerin bu denli yoğun kullanımı doğada hızlı bir şekilde birikmelere ve toksik etkilere yol açmaktadır. Bu toksik tehtitlerin başında plastik üretiminde kullanılan plastikleştirici adı verilen ve plastiklerin istenilen esnekliğe sahip olmasını sağlayan maddeler gelmektedir. Yine plastik üretimindeki ham maddeler ve degredasyon ürünleri doğaya zarar vermektedir [3]. Günümüzde bu alanda pek çok araştırma yürütülmekte ve özellikle doğal bileşenler içeren, biyobozunur ve biyouyumlu yeni polimer yapıları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmalar arasında doğal polimerik yapıların modifikasyonları ve biyoteknolojik yaklaşımlar ile geliştirilmiş yenilenebilir monomer ve kolay çözünebilme özelliğe sahip biyoplastik yapıları oldukça ön sıralarda gelmektedir.

Modern insanın malzeme bilimindeki gereksinimleri artan teknolojik uygulamalar ile giretek artmaktadır. Bu gereksinimleri sağlamak için esnek, dayanıklı ve kolay üretilebilir fonksiyonel ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu temel özellikleri sağlayabilecek en önemli malzeme türü olan plastik malzemeler giderek her sektörde yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Ancak, artan bu kullanımın getirdiği çevre sorunları bazı çözüm arayışlarına neden olmuştur. Bu çözüm arayışlarından en önemlisi yenilenebilir bitkisel kaynakların polimer üretimi için kullanılmasıdır. Diğer bir yenilenebilir kaynak ise küresel ısınmaya neden olan karbondioksit gazıdır. Bu çalışmaların efektif sonuçlarının endüstriye uygulanması ile petrol menşeyli plastik malzemeler yerine doğal ortamlarda oluşturulan plastikler almaktadır. Doğata

çözünebilen market poşetleri ve tekstil ürünleri, otomobillerin iç mekânlarında kullanılan plastikler yade atık su boruları yenilenebilir kaynaklı biyoplastiklerdenüretilebilmektedir. Bu yaklaşım plastikler konusunda önemli olan ve geleceği tehtit eden diğer bir sorunuda çözmektedir. Bu sorun petrol kaynaklarının dünyamız yapısında kısıtlı olması ve gelecek elli ya da atmış yıl içerisinde tükenecek olmasıdır. Bu kaynakların yok olması ya da azalması plastik üretiminide sıkıntıya sokacaktır. Yenilenebilir kaynakların polimer üretiminde kullanılması plastik üretimindeki petrol bağımlılığını ortadan kaldıracaktır.

Polimer biliminin tarihçesine bakacak olursak insan oluğlunun polimerik malzemeleri kullanması insanlık tarihi kadar eskidir. İnsanoğlu tarafından kullanılan ilk polimerik malzemeler doğadan elde edilen yün, nişasta, selüloz ve protein menşeyli hayvan kabuk ve boynuzlarıdır. Bu doğal polimerik yapıların pek çoğu hala pek çok endüstride kullanılmaktadır. Bu doğal yağılar kimyasal olarak polisakkaritler proteinler, poliester ve karma kompozit yapılıdır (Şekil 2.1). Polisakkarit olarak nişasta, guar, gum, pektin, selüloz, kitin/kitosan, dekstrin ve dekstran yapıları kullanılmaktadır. Protein yapılı polimerler arasında yün, ipek, jelatin, kollajen, kazein, albümin ve fibrinojen en çok tercih edilen yapılardır. Ayrıca sıklıkla kullanılan polihidroksialkonatlar, lignin, doğal kauçuk (poliizopren) ve poliglutamik asit gibi doğal polimerlerin kökeni bitkisel kaynaklı olduğu içinin bu tür polimerler yenilenebilir yapılardır. Bu polimerik yapılar doğada bitkisel ya da hayvansal kaynaklı olarak sürekli üretilmekte ve toprak içerişimde bakteriyel ya da hidrolitik olarak parçalanmaktadır.



Şekil 2.1. Biyoplastikler [3].

Günümüzde en çok üretilen ve kullanılan plastiklerin başında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polisitiren (PS), polietilenterefitalat (PET), termoplastik poliesterler, polivinil klorür (PVC) ve bazı poliamit türleri gelmektedir. Bu polimerlerin büyük çoğunluğu termoplastik sınıfında bulunmaktadır ve geridönüşümlü polimerlerdir. Ancak günümüzde tüketilen polimerlerin geri dönüşüm yüzdesinin çok az olması bu tür plastik yapıların doğaya atılarak çevre kirliliğine neden olmasına yol açmaktadır. Bu tür plastikler ve bazı termoset yapılı polimerleri doğaya terk edildiklerinde toprakta uzun süre parçalanamadığından birikim oluşturarak doğadaki canlılara zarar vermektedir. Yakılarak imha edildiklerinde ise zararları fazlalaşmakta ve toksik gaz ve kalıntılar bırakmaktadırlar. Bu nedenle plastikler doğaya atıldığı zaman su kaynaklarının ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Plastiklerin neden olduğu bu sorunlara geri dönüşümün yaygınlaştırılması, çöp merkezlerinde uygun depolama, kompozit katkı maddesi olarak kullanım, yakma, bakteriyel ya da enzimatik degredasyon vb. gibi yöntemlerle çözüm aranmaktadır. Son yıllarda önemi giderek artan yöntemlerden birisi ise doğada parçalanan biyobozunur polimerlerin geliştirilmesidir.

Biyoplastikler günümüzde önem kazanmasına rağmen kullanımları oldukça eski tarihlere dayanmaktadır. Genellikle kolay üretildiklerinden ve düşük maliyetli oldukları için tek kullanımlık ürünler ve ambalajlama endüstrisinde kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda bu tür ürünlerinde fonksiyonel olarak güşlendirilebileceği gerçeği ortaya çıktığı için medikal alanlarda, elektronik endüstrisinde ve otomotiv alanlarında kullanılmaktadır.

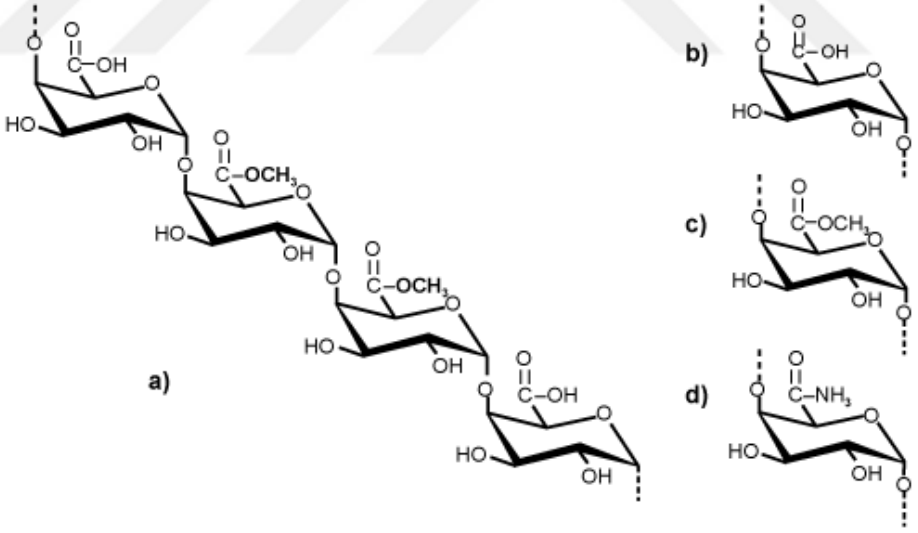
Günümüzde petrol rezervleri artık konuşulmaktadır ve bu kaynakların kısıtlı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle hayatımızın değişmez bir parçası olan polimerik malzemelerin sentezinde yenilenebilir kaynakların kullanımı oldukça önemli bir konudur. Ancak dünya genelinde açlık probleminden dolayı bu tür kullanımda pek çok problemi beraberinde getirmektedir. Öyleki biyo polimer sentezlerinde genellikle nişasta kaynaklı bitkiler ve bazı bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Bu tür kaynaklar aç insanların beslenmesinde kullanılabilir. Bu nedenle biyopolimer sentezlerinde tamamen atık konumunda olan kaynaklar değerlendirilmektedir. Örneğin, meyve kabukları, endüstriyel olarak işlenmiş

ayçekirdeği, mısır, kabak ve pancar atıkları yâda sert kabuklu yiyeceklerden arta kalan atıklar polimer üretimi açısından oldukça yüksek bir potansiyele sahiptirler.

Biyoplastikler üzerine gerçekleştirilençalışmalarda biyoplastiklerin işlevsel özelliklerini arttırmaya ve kimyasal, mekanik, termal kararlılık gibi özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Sonuç olarak, biyoplastikler kullanım açısından geleneksel plastikler ile rekabet edebilecek avantajlara sahiptirler. En önemli avantajları düşük fiyat, kolay üretim, yeilenebilir kaynak ve yüksek biyouyumluluktur. Bu ajantajlara yapısal fonksiyonalite ve kararlılık gibi özellikler eklendiğinde pek çok yeni uygulamadada kullanım olanağı bulunacaktır. Tüm bu avantajları sayesinde biyoplastikler, tüm dünya da plastik üreticileri için giderek artan bir önem kazanmaktadır. Biyoplastik tanımı genellikle, doğal kaynaklardan üretilmiş ya da izole edilmiş, selüloz, bitkisel yalar ya da protein menşeyli makromoleküller için kullanılmaktadır. Biyoplastik terimi genellikle iki kavramı bereber çağrıştırmaktadır. Bu kavramlar:

1- Biyobozunur, biyouyumlu ve toksik etkisi olmayan plastikler,

2- Menşeyi olarak yenilenebilir kaynak temelli plastikler.



Şekil 2.2. Nişasta temelli bazı biyoplastikler, a) pektin, b) poli(glukonik asit), c) Polygalakturonik asid esteri, d) pektin amid.

Temel olarak menşeyini doğal yapılardan alan biyoplastikler bu doğal kaynakların ya direkt işlenmesi ile ya da modifikasyonları sayesinde ürüne dönüştürülür. Bu modifikasyonlar ya doğal kaynağın farklı multifonksyonel

bağlayıcılar ile kuvvetlendirilmesi ya da yüzey yapısının farklı gruplar ile değiştirilmesi ile sağlanmaktadır. Bu modifikasyonlar sayesinde biyoplastik yapısı hem güçlenmekte hem de yeni fonksiyonel özellikler kazanmaktadır. Biyoplastik, alanında bir diğer önemli çalışma konsepti ise bakteriyel ya da mikroorganizma temelli plastiklerdir. Çevresel etkisi olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen özellikle poliester sınıfı polimerler mikroorganizmalar tarafından üretilebilmektedir. Bu üretim sırasında çevresel atıkların mikroorganizmalar için karbon kaynağı olarak kullanılması ise önem arz eden diğer bir konudur. Bu sayede çevreye zararlı olan gıda menşeyli atıklardanda kurtulunmuş olur. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoplastikler nişasta, selüloz, hayvansal protein, lignin ve yağlar gibi hammaddelerden sentezlenmektedir. Bu tür bitkisel kaynaklı hammaddeler içerisinde nişasta genellikle mısır, patates, arpa, buğday, pirinç ve şeker pancarından sağlanır. Nişasta ve benzer yapılardan yaygın olarak kullanılan polilaktik asit (PLA), Polibütirat süksinat (PBS) ve polihidroksialkonatlar (PHAs) biyoplastik olarak üretilmekte ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda gelişen teknolojiyle birlikte naylon 66, naylon 6, polietilen teraftalat (PET), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi ticari önemi büyük olan polimerler de yenilenebilir kaynaklı monomerlerden biyoteknolojik olarak sentezlenmeye başlanmıştır. Ancak tüm bu gelişmelere rağmen, biyopolimerler oldukça önemli olmalarına rağmen, henüz plastik endüstrisindeki yerleri oldukça küçüktür. Örneğin günümüzde en çok nişasta ve pektin türevli biyopolimerler kullanılmaktadır. (Şekil 2.2). Ayrıca bir diğer önemli biyopolimer ise pek çok biyobozunur ambalajın sentezinde kullanılan poli(laktik asit)tir.

Yaygın olarak kullanılan biyoplastikler (Tablo 2.1);

1-Nişasta ve nişasta menşeyli modifiye plastikler,

2-Selüloz, selüloz asetat ve selüloz katkılı kompozitler,

3- Polibütirat süksinat (PBS),

4- Polihidroksibutirat valerat (PHBV),

5- Polilaktik asit (PLA),

6- Poliglikolik asit (PGA)

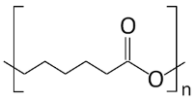
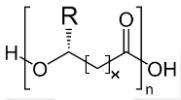
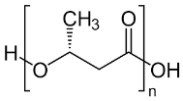
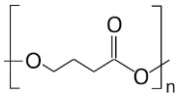
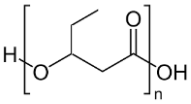
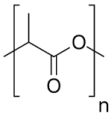
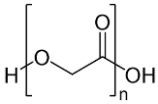
7- Polilaktik asit – poliglikolik asit kopolimerleri

8- Poli-β-hidroksialkanat (PHA)

9- Poli-β-hidroksibütirat (PHB)'dır.

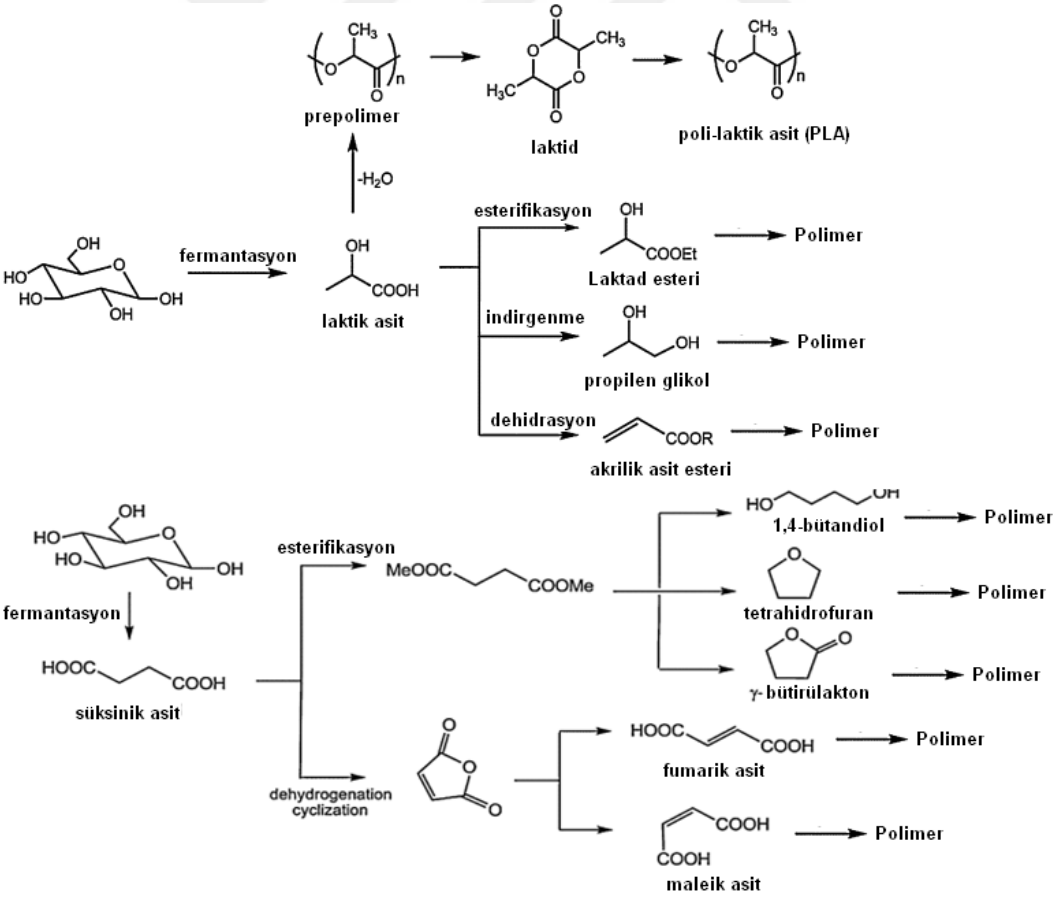
Tüm plastikler petrol ve türevlerinden elde edilen polimerler kadar nitelikli ve üstün özellikli değildir. Doğada kolay bozulma ve zararsız olma avantajları yanında mekanik dayanımın düşük olması dezavantajıda göstermektedir. O nedenle günümüz polimer literatüründe biyopolimerlerin geliştirilmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmaların önemi her geçen gün artmaktadır.

Tablo 2.1. Biyoplastikler ve kullanım alanları.

Polimer	Kimyasal yapısı	Kullanım Alanı	Erime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm^3)
Polikaprolakton (PCL)		Doku mühendisliği uygulamalarında, ilaç üretimine, medikal araçların üretiminde, Tekstil sanayine, yapıştırıcılarda,	60	1,145
Poli-β-hidroksialkanat (PHA)		Doku mühendisliği, İlaç salımı, Kardiyovasküler malzemeler,	40-180	1,200-1,600
Poli-3-hidroksibütirat (P3HB)		Ambalaj, Mikroenkapsülasyon, İlaç salımı, Doku iskelesi.	170-180	1,250-1,300
Poli-4-hidroksibütirat (P4HB)		Estetik cerrahi, İlaç salımı,	175-185	1,200-1,250
Polihidroksivalerat (PHV)		Tıbbi uygulamalar, İlaç enkapsülasyonu.	140-175	1,250-1,300
Polilaktik asit (PLA)		İlaç salımı, Biyobozunur plastik, Ambalaj.	150-160	1.210–1.430
Poliglikolik asit (PGA)		İlaç salımı, Tıbbi uygulamalar.	225-230	1.530

2.1.1. Biyoplastiklerin sentez yöntemleri

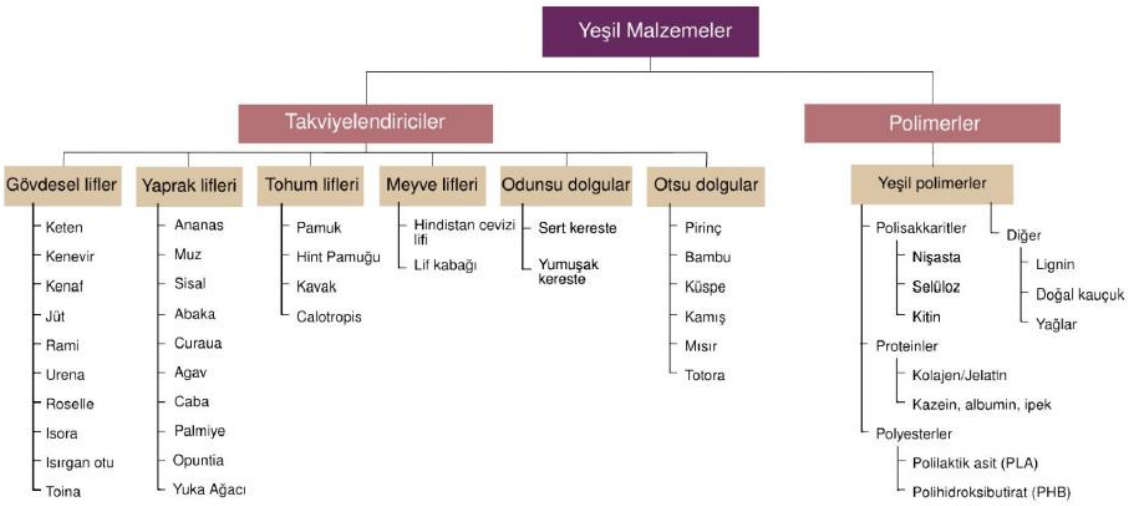
Biyoplastikler, doğal olarak izole edilen bileşiklerin biyolojik veya kimyasal yöntemlerle monomerik yapıların polimerizasyonu ya da polimerik yapıların işlenmesi ya da modifikasyonları ile elde edilen yüksek molekül ağırlıklı malzemelerdir. Genellikle, polisakkaritler başta olmak üzere, poliesterler, poliamitler, polioksoesters, polithioesterler, polyanhidritler, polifenoller gibi yapılar ve bu yapıların türevlerinden oluşurlar (Şekil 2.3). Ayrıca bu polimerik yapıların doğal olarak izole edilmiş kompozitleri de biyopolimerler olarak isimlendirilmektedir. Günümüzde gelişen diğer bir biyoplastik kavramı ise mikroorganizma ya da onların enzimleri ile elde edilmiş plastik yapılarıdır. Polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA), selüloz ester türevleri ve yün, ipek gibi bazı protein yapıları buna örnektir. Bu tür yapıların bazıları biyobozunur özellikler göstermeseler bile yenilenebilir hammaddelerden üretildikleri için biyoplastik olarak isimlendirilmektedir.[4].



Şekil 2.3. Bazı biyoplastiklerin sentez reaksiyonları [4].

Biyoplastikler üretilirken temel kaynaklarının karbonhidrat, yağ ve protein olmasına göre farklı süreçler üzerinden polimerizasyonlar gerçekleştirilebilir. Örnegin menşeyi karbonhidrat olan yapılar ön bir hidroliz ile yapı taşları olan glikoza ayrıştırılırlar. Daha sonra Şekil 2.3'teki şemaya uygun olarak önce fermantasyon ile işlevsel monomerlere dönüştürülürler. Bu monomerik yapılardan laktik asit laktide ve laktit üzerinden kontrollü halka açılması polimerizasyonu ile polilaktik aside (PLA) dönüşüm sözkonusudur. Yine fermantasyon sonrası elde edilecek difonksiyonel monomerler ile pek çok kondenzasyon polimeri kolayca üretilebilmektedir.

Endüstriyel olarak, polilaktik asit, poliglikolik asit ve polihidroksialkonatların biyoplastikler arasında önemli paya sahip olmalarının sebebi, bu polimerlerin diğer biyoplastik yapılarından farklı olarak polistiren (PS), polipropilen (PP), ve polietilen (PE) gibi ticari polimerlere benzer mekanik özelliklere sahip olmalarıdır (Tablo 2.2). Ayrıca PLA, PGA, PHA, yenilenebilir kaynaklardan elde edildiği için petrol bağımlılığını ortadan kaldırmakta ve gelecek için önemli bir avanttaj sağlamaktadır. Polilaktik asit sahip olduğu kuvvetli ikincil etkileşimleri sayesinde enjeksiyon kalıp, ekstrüzyon, üflemeli şişirme, eğirme gibi endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uyumludur. PLA ve PHA yüksek şeffaflığı, biyouyumluluğu ve biyobozunurluğu ile çok iyi bir ambalaj malzemesidir. PLA, PGA, PHA, gibi biyopolimerler nemli koşullarda 50 günden daha az, toprakta ise birkaç haftada tamamen bozunmaktadır [4].



Şekil 2.4. Yeşil malzemelerin sınıflandırlıması [5, 7].

Doğal kaynaklardan biyopolimer üretimi için diğer bir örnek ise yağların ya da atık yağların değerlendirilmesidir. Bitkisel yapların yapılarında aktif doymamış üniteler mevcuttur. Bu aktif çift bağlar ya serbest radikal polimerizasyonu ile direkt olarak polimerleştirilir. Ya da daha geçerli bir yöntem olan epoksileme bir ön işlem olarak gerçekleştirilir. Epoksilenmiş yağ molekülleri OH fonksiyonel grup ya da monomerler ile poliester yapılarına dönüştürülebilirler. Epoksilenmiş yapıların epoksi grupları açıldığında poliol yapılarına dönüşmektedir. Bu sayede farklı diizosiyanat yapıları ile etkileştirilerek poliüetan yapıları rahatlıkla üretilebilir.

Protein temelli polimerlerin başında kollajen, jelatin, ipek, keratin ve yün gelmektedir. Bu yapılar makromalekül grupları oldukları için biyoplastik endüstrisinde ya direkt işlenirler ya da modifiye edilirler. Modifikasyonlar genellikle zayıf olan mekanik ve kimyasal kararlılığı arttırmak için gerçekleştirilir. Yaygın olarak tıp, medikal bilimler ya da tekstil endüstrisinde tercih edilirler. [6].

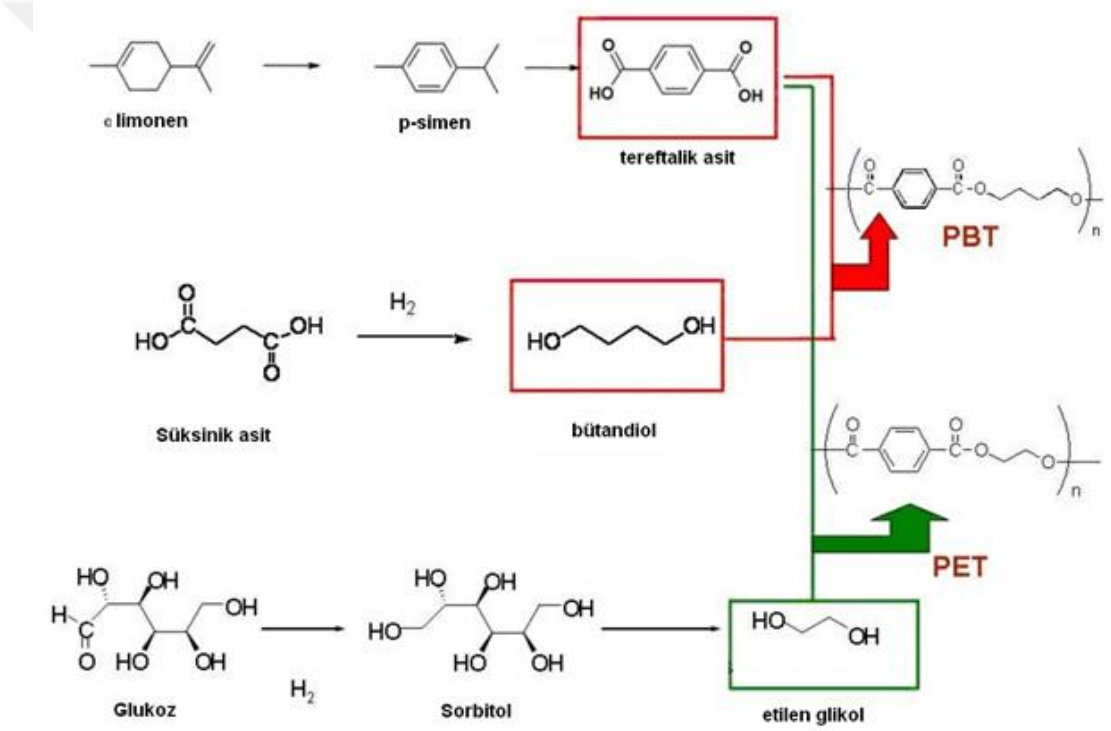
Tablo 2.2 Bazı yeşil plastiklerin ve HDPE'nin özellikleri [5].

Polimer	Biyobozunur	Yoğunluk (kg/m^3)	Çekme mukavemeti (mPa)	Young Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Erime sıcaklığı (°C)
HDPE	Hayır	600-1400	20-30	200-400	180-1000	110-130
PLA	Evet	1200-1400	10-70	350-2800	1-350	150-160
PHB	Evet	1250	15-40	400-1750	8	170
Nişasta	Evet	1200-1400	7	95-2900	1-500	105-115
Soya	Evet	927	40	1200	120	130-150
Ecoflex	Evet	1350	35	80	560	115
Matel-Bi	Evet	1230	20	350	600-900	200

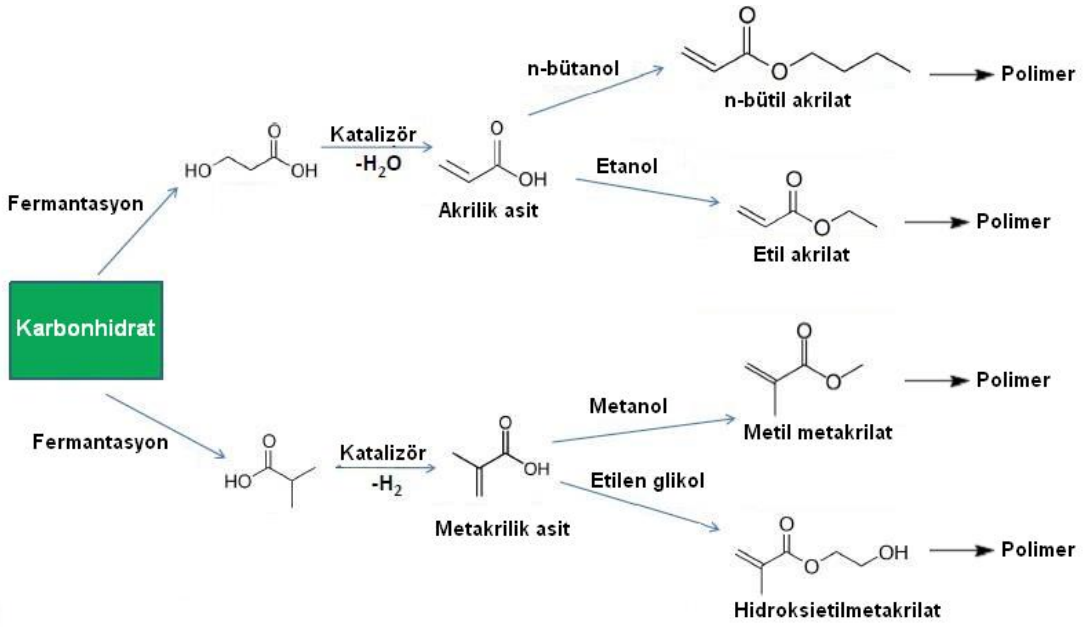
Biyoplastiklerin diğer bir önemli kullanımı ise biyokompozitlerdir. Biyokompozit üretiminde en çok tercih edilen yöntem doğal liflerin güçlendirici faz olarak yaygın polimerik matrikslere katkılanmasıdır. Şekil 2.4’de bu tür doğal liflerin dağılımı görülmektedir. Endüstriyel olarak en çok seliloz menşeyli lifler olan keten,

kenevir ve pamuk lifleri kullanılmaktadır. Biyokompozit üretiminde biyopolimerlerin güçlendirilmesi ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için karbonnanotüp, karbon ve cam lifi katkılı kompozitlerde literatürde görülmektedir [2].

Biyoplastikler alanında yeni olarak uygulaman diğer bir çözüm ise yenilenebilir kaynaklardan günümüz polimerlerinin sentezidir (Şekil 2.5, Şekil 2.6) [8]. Ancak bu çözüm plastiklerin çevreye verdiği zararı önmemez sadece petrol kaynaklı plastikler için yeni bir kaynak arayışı sonucunda ortaya çıkmışlardır. Azalan petrol rezervlerinin sonucunda hammaddesi tükenen plastiklerin hammadde sorununu çözmektedir.



Şekil 2.5. Yenilenebilir kaynaklardan polietilenteraftalat ve polibütilenteraftalat üretimi [8].



Şekil 2.6. Karbonhidrat kaynağından poliakrilatların sentez [4].

Hem günümüz polimerlerin özelliklerini sağlamak hemde biyobozunur ve doğa dostu polimer arayışlarının sonucunda diğer bir çözüm ise yarı sentetik polimerler yâda modifiye biyopolimerlerdir. Bu sayede özellikle elde edien sonuç yapılar doğada bakteriler yâda hidrolitik olarak bozunabilecek aynı zamanda ise oldukça yüksek özellikler gösterebilecektir.

2.1.2. Biyoplastiklerin uygulama alanları

Günümüzde fosil hammaddelerden yani petrol gibi hammaddelerden elde edilen plastiklerin biyoplastik olarak elde edilmesine çalışılmaktadır. En bilinenleri poliesterler, poliamitler ve poliester kopolimerleridir. Bunlar daha çok şeffaf filmlerde ve PLA yâda nişasta ile bileşim yapmada kullanılır [1]. Bu alanda biyoplastiklerin kullanım alanları film, sert plastik ve yumuşak plastik gibi üretilir ve aşağıdaki alanlarda kullanılır.

a) Ambalaj malzemeleri; Biyoplastikler şişirme film, çok katı film, termofilm gibi yöntemler ile ambalaj üretiminde kullanılabilirler. Örnek olarak, alışveriş poşetleri, çikolata ambalajları, meyve, sebze, et, yoğurt ve yumurta tabakları, plastik su şişeleri gibi ürünlerin ambalajlarında sıkça kullanılırlar[9-10].

b) Sofra Ürünleri; Biyoplastikler genellikle tek kullanımlık yemek servisi malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadırlar. Örneğin; tabak, çatal, kaşık, srvis tepsisi, plastik tabildot, pipet ve yemek ambalajları[9].

c) Bahçe Ürünleri; Örnek olarak sera filmleri, çözünebilen ayrışabilen filmler, erezyon önleyen filmler, bantlar ve ağlar[10].

d) Farmasötik Ürünler; termoplastik biyoplastikler kontrollü salım sistemleri için kapsüller veya tabletler için malzeme olarak kullanılmaktadır. PLA, PHA ve PGA yapıları cerrahi malzeme, ameliyat iplikleri, pach adı verilen yamalar, geri emilebilen implant, doku destek iskeleleri, iğne ve plakalar olarak kullanıma başlanmıştır[11-15].

e) Hijyenik malzemeler; Bebek bezleri, bebek bezi filmlari, kâğıt mendiller[13].

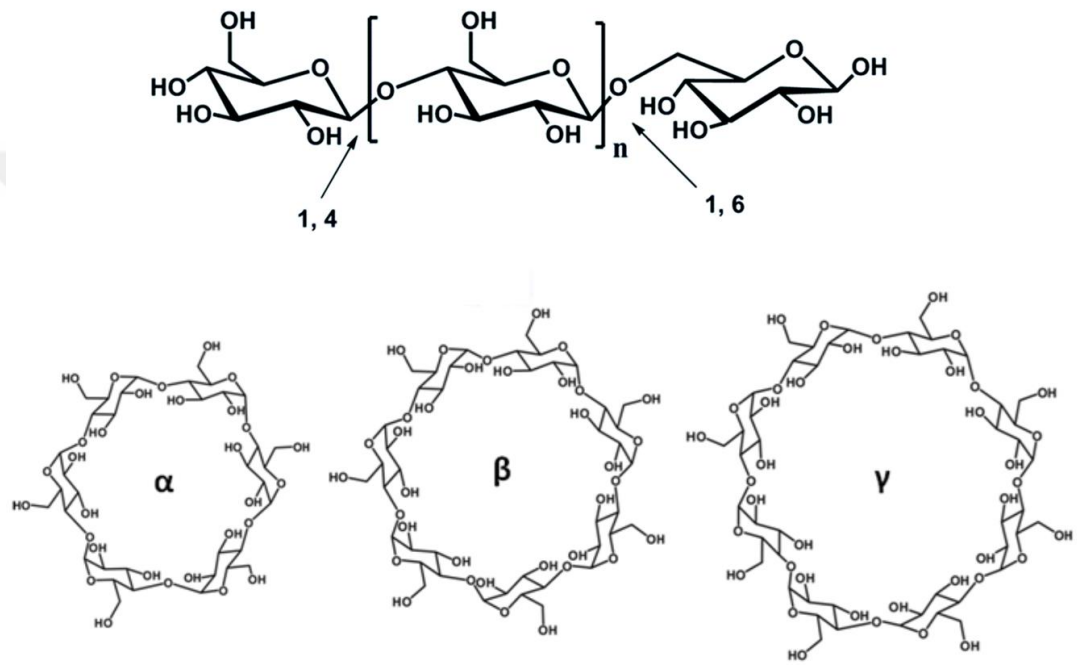
2.2. Destrinler ve Uygulama Alanları

Önemli bir karbonhidrat grubu olan dekstrinler, nişasta ya da glikojenin kuru kuruya ya da asidik hidrolizi ile üretilen düşük molekül ağırlıklı yapılardır [16]. Endüstriyel olarak genellikle farklı bitkisel kaynaklı nişastanın asidik ortamda kısmi hidrolizi ile üretilirler. Nişasta kaynağı olarak genellikle patates, mısır ya da pirinç nişastası yanında gıda olarak tüketimi bulunmayan nişastalı bitkiler kullanılmaktadır. Dekstrinler, kimyasal yapıları açısından α(1→4) ya da α(1→6) glikosidik bağları ile bağlanmış D-glikoz ünitelerinin bulunduğu polimer karışımlarıdır [16-17]. Ayrıca bu yapılar 6, 7 ve 8 glikoz ünitesinin uçtan uca bir birine bağlanması ile halkalı yapıda olabilirler (Şekil 2. 7).

Dekstrinler, canlıların metabolik faaliyetleri ve yapısal üniteleri açısından oldukça önemli bileşiklerdir. Pek çoğu bitkilerin ve kas yapılarının temel yapı taşları arasında yer alır. Bazı türleri nişastanın ısı ile parçalanmasından üretilir. Pişirme işlemi sırasında ekmek yüzeyi üzerinde görülen ve ekmeğin tat, renk ve gevrekliğine katkıda bulunan kısım dekstrin yapılarıdır. Kuru kuruya nişastanın ısıtılması işlemine nişastanın pirolizi adı verilir. Bu nedenle, Isıyla üretilen dekstrinlere pirodekstrinler de denilmektedir. Ancak ısıtma işleminin her zaman kontrollü yapılamayacağı için endüstride bu yöntem pek tercih edilmez. Onun yerine hidrolitik şartlar altında asidik hidroliz gerçekleştirilir. Hidroliz işlemi sırasında oluşan kısa zincirli nişasta parçaları

aynı ortamda oluşmuş olan α-(1,6) bağlarla bozunmuş nişasta moleküllerine aşı olarak bağlanarak dallanmış dekstrinleri oluşturur [16].

Dekstrinler, lineer, dallanış ve halkalı yapıda ve pek çok farklı türe sahip oldukları için endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptirler [16-27]. Bu uygulamalar arasında, suda çözünür tutkal, zarf yapıştırıcısı, kâğıt boru yapımında, karton üretiminde, flotasyon katkısı olarak maden endüstrisinde, ilaç endüstrisinde, boya üretiminde kıvam ayarlayıcı olarak, emülsiye edici ajan olarak gıda endüstrisinde ve bağlayıcı olarak deri endüstrisinde kullanılır.



Şekil 2.7. Farklı dekstrin yapıları [27].

2.2.1. Linner desktrinler ve medikal alandaki önemi

Lineer dekstrinler glikoz ünitelerinin ard arda bağlanması ile oluşmuş, düşük molekül ağırlıklı bir polisakkarit türüdür. Farklı sayıda glikoz ünitesi taşımasına bağlı olrak oldukça fazla çeşidi bulunmaktadır [16]. İçerdikleri glikoz ünitesi sayısına bağlı olarak farklı yoğunluk ve viskozitede olabilirler. Molekül kütleleri genellikle ortalama olarak verilmektedir. Nişastanaın asidik ve enzimatik hidrolizi ile üretildikleri için fiyatları oldukça düşüktür. Bu nedenle pek çok endüstri alanında kullanılmaktadır. Dekstrinler güvenli kullanılabilen adhesive sınıfını oluşturmaktadır. Ayrıca bazı boyalarda ve gıdalarda kıvam ayarlayıcı olarak ta kullanılmaktadırlar. Dekstrinlerin bilinen pek çok formu olmasına rağmen insan

metabolizmasında benzer etkilere sahiptir [17]. Ancak dekstrinin sisndirilemez olan formülasyonları genellikle lif takviyesi olarak kullanılır. Lineer dekstrinlerin direkt olarak sağlık alanında pek çok kullanımı mevcuttur. Pek çok diyet için diyet lifi, kilo kaybı hastalıklarında destekleyici ve toksin temizleme gibi amaçlar ile kullanıldığ gibi kalp sağlığı, kan şekeri düzenleyici ve genel sağlık destekleyicilerindede kullanılmaktadır [17-22]. Dekstrinlerin medikal alandaki kullanımlarını sıralayacak olursak;

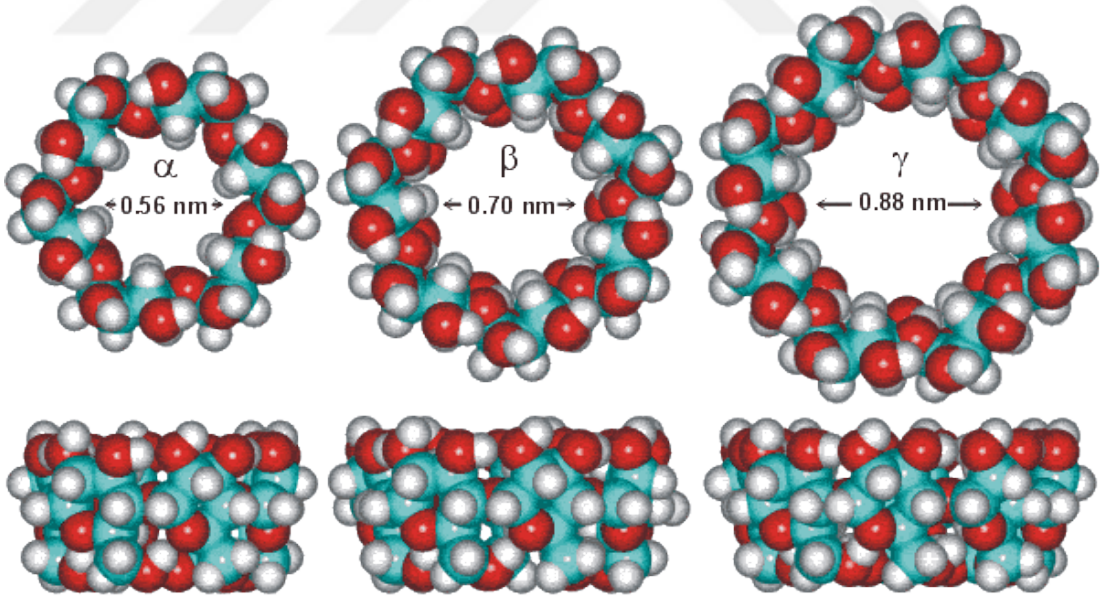
a) Sağlıklı bağırsak florası oluşturur. Dekstrin iyi bir prebiyotik ve iyi huylu bakteri besleyicisi olarak düşünülür. Sindirim desteğinden sorumlu, iyi huylu bakterilerden olan lactobailli için iyi bir destek gıdasıdır [17].
b) Sağlıklı kolesterol düzeyini destekler. Destrinlerin diyet lifi olarak kullanımı kardiyovasküler sistemi destekler. Trigliserid düzeyini düşürür. Kalp kastalıklarını ve inme riskini azaltır. Ayrıca lif faaliyetleri ile bağırsak çalışmasını düzenleyerek kolesterole neden olan yağların (trigliserit) sisndirimini ve parçalanmasını hızlandırır ve kolesterol düzeyini dengeler [18].
c) Destrin takviyesi kabızlığı önler. Desktrin temelli lif takviyesi bağırsaklarda lif birikmesine yol açarak bağırsak hareketi frekansı yolu ile atıkların vücuttan atılmasını sağlar. Destrin lifleri ile birlikte bol miktarda su alınmamıdır. Nemlenme olmadan lifler etkin olamaz [19-20].
d) Desktrinin insan vücudundaki diğer bir önemli rolüde toksinlerin atılım mekanizmasını hızlandırdığı için temizlemedir [20].
e) Kan şekerini düzenler. Dekstrin tüm diyet lifleri ile birlikte karbonhidrat içeren yemeklerdeki glisemik yükün azaltılmasına yardımcı olur. Dekstrinin çözünmez formu temelde karbonhidrat yapısında olmasına rağmen sindirilemez ve kan insülin düzeyini arttırır. Bu artış kan şekeri düzeyi açısından önem arzeder [21].
f) Dekstrin sağlıklı zayıflamayı sağlar. Vücutta tokluk hissi oluşturur. Bu doygunluk hissi kilo vermek isteyenler için çok yararlı olmaktadır [19].

Sonuç olarak desktrin ilaç, ilaç takviyesi ve gıda takviyesi olarak oral yoldan alınabilen bir maddedir. Bu nedenle dektrin ve türevlerinin hiçbir biyotoksisitesi yoktur ve rahatlıkla biyomateryal olarak kullanılabilir. Bu nedenle pek çok

biyomateryal geliştirme çalışmasında dekztrin ve türevlerini biyouyumlu bağlayıcı malzeme olarak çalışmışlardır.

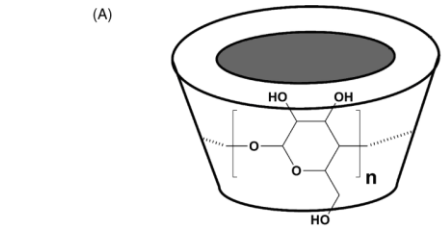
2.2.2. Siklodekstrinler desktrinler ve medikal alandaki önemi

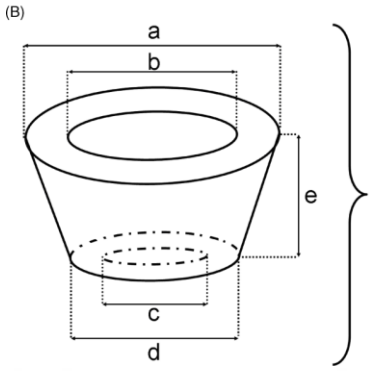
Siklodekstrinler, patates, mısır, pirinç ya da diğer kaynaklardan elde edilen nişastanın glikoziltransferaz (SGTaz) enzimi ile parçalanması ile elde edilen α(1-4) glikozidik bağlı, siklik oligosakkaritlerdir [22-24]. Siklodekstrinler, sikloamilozlar, siklomaltozlar ve Schardinger dekstrinleri olarak ta adlandırılmaktadırlar[22]. Siklodekstrinler ilk kez 1891 yılında Fransız bilim adamı Villier nişastanın bakteriyel (Bacillus amylobacter) sindirim sonrası bir kristal ürünün izole edilmesi ile keşfedildi[25]. Villier indirgen yapıda olmayan bu yapılara selülozin ismini vermiştir. 1903'te Shardinger bunların siklik yapılarını belirleyerek; bulduğu iki farklı deksrine α ve β siklodekstrinler adını vermiştir[26]. 6, 7 ve 8 glikoz ünitelerinden oluşan siklodeksrinler, α, β ve γ-siklodeksrin olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.8) [24-27]. 6 glikoz ünitesinden daha az glikoz içeren siklodeksrinlerin üretimi sterik olarak mümkün değildir[28]. Bu siklodeksrinlerin üç boyutlu yapısı kesik bir koni gibi kabul edilebilir (Şekil 2.8).



(a) (b) (c)

Şekil 2.8. Kimyasal yapıları (a) α-siklodekstrin (α-SD) (b) β-siklodekstrin (β -SD) (c) γ–siklodekstrin (γ-SD) [29].

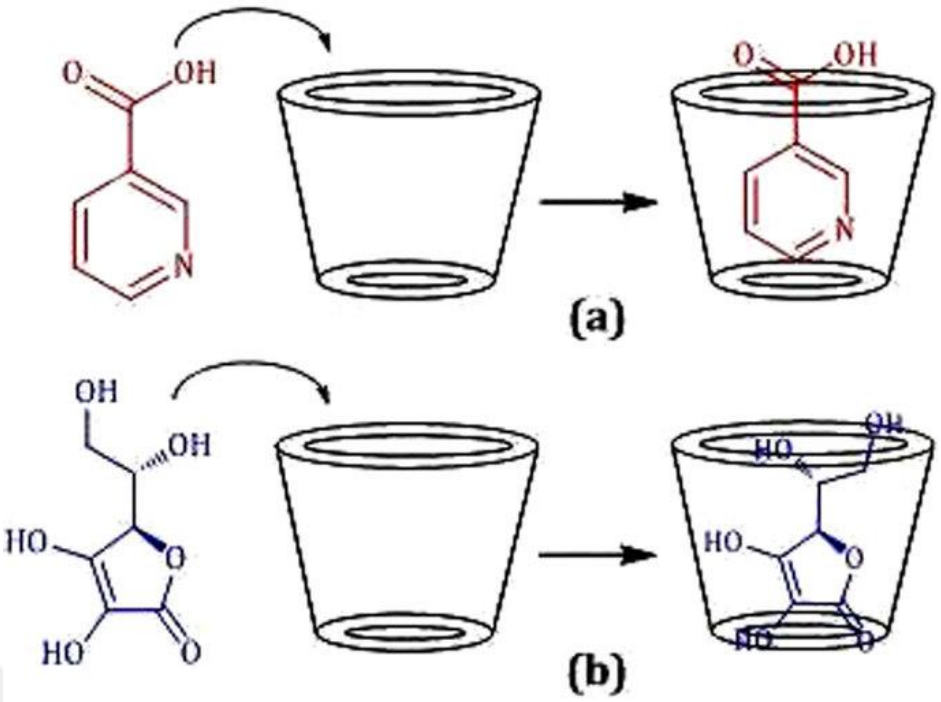




	Boyut (nm)				
	a	b	c	d	e
αCD	1.37	0.57	0.45	1.32	0.78
βCD	1.53	0.78	0.61	1.49	0.78
γCD	1.69	0.95	0.77	1.61	0.78

Şekil 2.9. (A) Siklodekstrin molekülünün 3D sistematik gösterimi (B) α-SD (n=6), β-SD (n=7) ve γ-SD için belirtilen fiziksel boyutları (n=8) [30].

Siklodeksrin molekülün kimyasal yapısı incelendiğinde hidroksil gruplarının molekülün dış yüzeyinde toplandığı görülmektedir [22, 26]. Özellikle glikoz ünitelerine bağlı sekonder hidroksil grupları halkanın geniş kenarında, primer hidroksil grupları ise diğer kenarda bulunmaktadır [26]. Molekül yapısında bulunan bu hidroksil gruplarının konik yapının dış yüzeyinde bulunması siklodeksrinlerin suda çözünmesini sağlamaktadır [18, 26]. Bu sayede siklodekstrin yapısı hidrofilik bir özellik kazanır. Moleküldeki konik yapılanma ve kavite ise glikozidik oksijen köprüleri sayesinde oluşur (Şekil 2.9). Kavitenin apolar özelliği siklodeksrinlerin birçok hidrofobik moleküllerle inklüzyon kompleksleri oluşturabilmesini sağlamaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Siklodeksrin ve konuk bileşik inklüzyon kompleks bileşik (1:1) oluşumu. a; piridin-2-karboksilik asit ve b; askorbik asit yapıları için siklodeksrin inklüzyon kompleks oluşumları[31, 32].

siklodeksrinler sık sık, ilaç uygulamalarında [22-33], kozmetik [34], analitik bilimlerde[35], gıda [36-37] vb. pek çok alanda kullanılmaktadır. Lipofilik ilaçların biyo elde edilebilirliğinin arttırılması ve / veya oral, parenteral ya da diğer yollardan alımlarında yan etkileri azaltmak için farmasötik alanında, siklodeksrinlere öncelikle başvurulmuştur. Siklodekstrin türevlerinden 2-hydroxypropyl-β-siklodekstrin and sülfobutileter-β-siklodeksrinnin toksik olmadığı ve parenteral yoldan enjekte edilebilirlik uygulamalarının güvenilirliği FDA tarafından onaylanmıştır [38].

2.2.3. Desktrin temelli polimerler

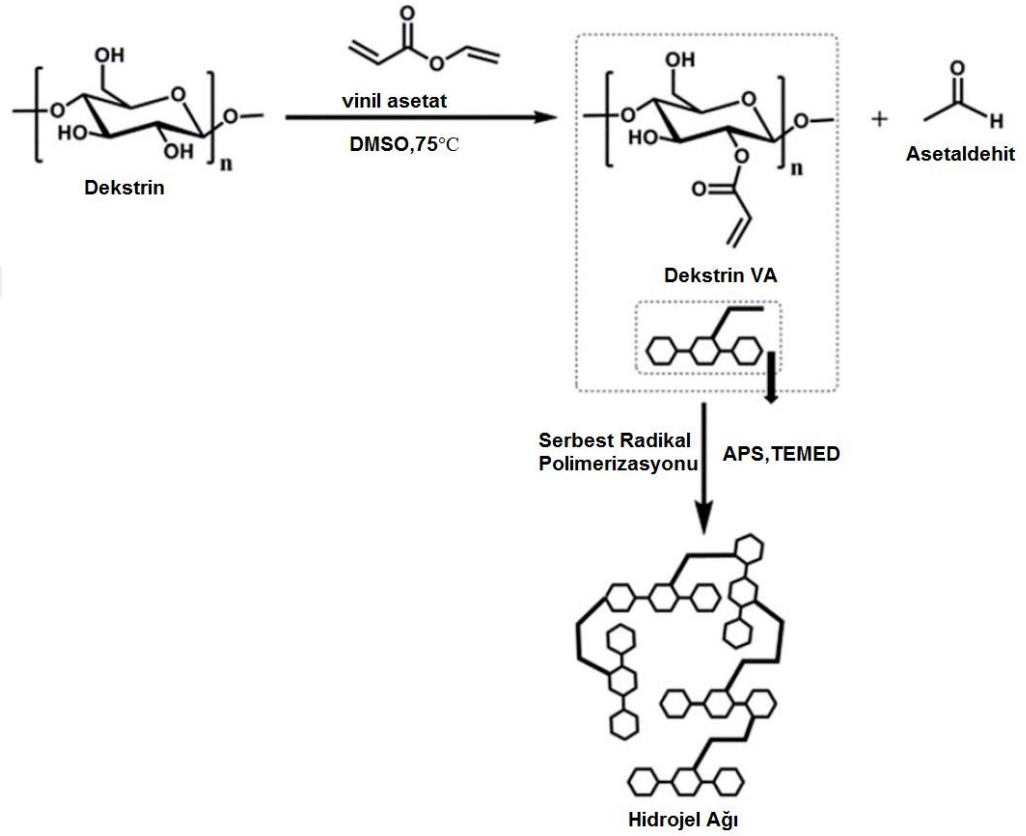
Agar, kitosan, dekstran, jelatin, guar gum gibi pek çok polimerik hidrojel geliştirilmiş olmasına rağman hali hazırda farklı araştırma grupları tarafından biyomedikal uygulamalar için hidrojeller sentezlenmektedir. Özellikle kontrollü ilaç salım sistemleri için oral yolla alınabilecek modifiye dekstrin temelli kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojeller geliştirilmeye çalışılmaktadır [16]. (4-6) dekstrin nişasta veya glikojenin asidik veya enzimatik kısım hidroliziyle üretilen düşük molekül

ağırlıklı sakkarit türü polimerdir. alfa (1-4)-D-glikoz üniteleri ve aminopektinin alfa (1-4 ve) alfa (1-4,6)-D-glikoz üniteleri içerir [38]. Düşük bir polimerizasyon sayısına sahiptir. Onlar %5 ten daha az alfa(1-6)bağı içerir ve düşük bir dallanma gösterir [39]. O nişastaya benzer genel bir formüle sahiptir. Fakat daha düşük ve daha az komplekstir. Hidroliz derecesi toplam indirgeme ölçümüne bağlı olarak eş değer dekstrozdan etkilenir. Eküvalent dekstrin ile aynı olan dekstrin higroskopiklik, fermente olabilirlik, viskozite, tat, kararlılık, jelasyon, çözünürlük ve biyokullanılabilirlik açılarından farklı özellikler gösterir. Bu nedenle farklı uygulamalar için potansiyel olarak kullanılabilir [39].

Dekstrin ucuz bir hammadde olarak güvenli olarak tercih edilir[40-41]. adhesivler, gıdalar, tekstil ve kozmetikler gibi pek çok yaygın alanda kullanılabilir. Biyomedikal uygulamalarda dekstrin hala diğer polisakkaritlerle kıyaslandığında kısmen az tercih edilmiştir. nonimmüm materyal olarak alfa amilozun in vivo degredasyonuna uğrar. Dokudaki birikme engellenir. Son biyomedikl uygulamalarda limitli sayıda olmasına rağmen dekstrinin sayısız avantajı biyomedikal alandaki kullanımını artırmaktadır [42-43]. Onun sudaki çözünürlüğü, hidroksil gruplarının varlığı, biyouyumluluk ve degrede olabilirlik özellikleri özellikle hidrojellerin üretimi ve dizaynında dekstrine önemli bir potansiyel verir. Amilaz tarfından degrede edilebilir olduğu için klinik tolerans ve absorbsiyon sunar. Kısmen amilazın degredesyonuna uğrasa da biyomedikal uygulamalarda dekstrinin kullanılması için pek çok neden bulunur. Dekstrin temelli biyomateryaller olarak günümüzde kontrollü ilaç salınım sistemleri, hücre destek iskeleleri manyetik kanser ilaçları ve doku destekleri üretilmiştir [43].

Abo-shosha ve ark, poliakrilik asit-dekstrin temelli hidrojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamışlardır [44]. Sodyum persülfat/sodyum tio sülfat redoks sistemleri kullanarak akrilik asitin yüksek oranda polimerizasyonunun sağlandığı bu hidrojel sisteminin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Sodyum aljinat içeren hidrojeller hazırlamışlardır ve hidrojellerin non newtoniyan özellikleri tiksotropik jeller olduğunu belirlemişlerdir. Dekstrinlerin biyomedikal uygulamaları üzerine güncel olarak birkaç çalışma vardır. Örneğin; Carvalho ve ark, vinil akrilatın dekstrin yapısına bağlanmasını sağladılar (Şekil 2.11) [45]. Su içinde farklı sübsisyon ve konsantrasyon oranında vinil grupları içeren dekstrin yapılarının serbest radikal polimerizasyonunu gerçekleştirerek biyomedikal uygulamalar için kullanımını test

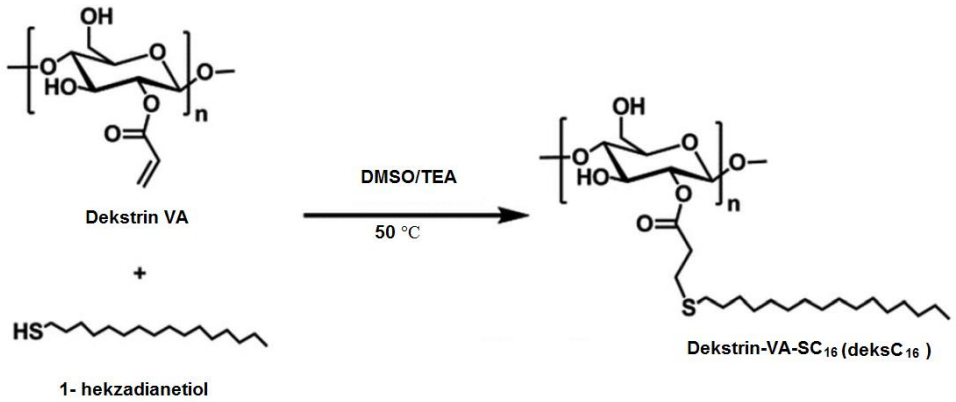
ettiler. Bu hidrojeller hücre taşıma, doku mühendisliği ve diğer biyomedikal pek çok uygulama için biyoaktif moleküller olarak oldukça uygun olduğu belirlenmiştir [45]. İlgili hidrojellerin sentezinde katı faz NMR analizleri gerçekleştirilmiş olup hidrojel yapısının oluşumu ve çapraz bağlanma süreci gösterilmiştir. Çapraz bağlanma prosesi esnasında karbonil grupları etrafında yer alan karbon atomlarının düşük alana kayması çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 2.11. Dekstrin yapısının vinil asetat ile modifikasyonu ve dekstrin temelli hidrojel eldesi [45].

Vinil grupları içeren dekstrin yapılarının kullanıldığı diğer çalışmada Goncalves ve ark; hegzadekan etiol grubunun dekstrin üzerine modifikasyonunu sağladılar (Şekil 2.12) [46]. Elde edilen bu yapı su içinde dar bir boyut dağılımı ile kendi kendine düzenlenen bir sistem olarak çalışmaktadır. Yaklaşık 20 nm lik bir çap AFM ve DLS ile belirlendi. Goncalves ve ark, tarafından bu sistemin kritik misel konsantrasyonu 0,001gr/dl olarak dinamik ışık saçınım yöntemiyle belirlenmiştir. Goncalves ve ark, tarafından geliştirilen hidrofobikleştirilmiş dekstrin yaklaşık 20

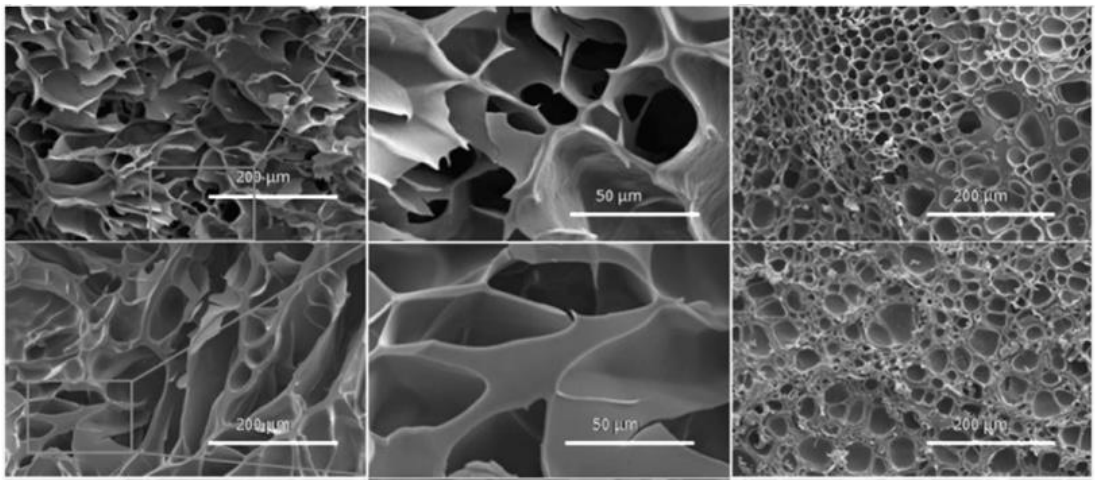
nm lik çaplı küresel partiküller verecek şekilde kendiliğinden düzenlenmekte ve bu partiküllerin boyut dağılımı geçirimli elektron misroskobu ve dinamik ışık saçınımıyla belirlenmiştir. Bu partiküller farklı ph ve üre varlığında kararlı yapıdadır ve pek çok ilaç için taşıyıcı yapılar olarak işlev görebilirler. Bu nedenle önemli bir biyomateryal olarak akıllı bir ilaç taşıyıcısı şeklinde kullanımı mümkündür [46].



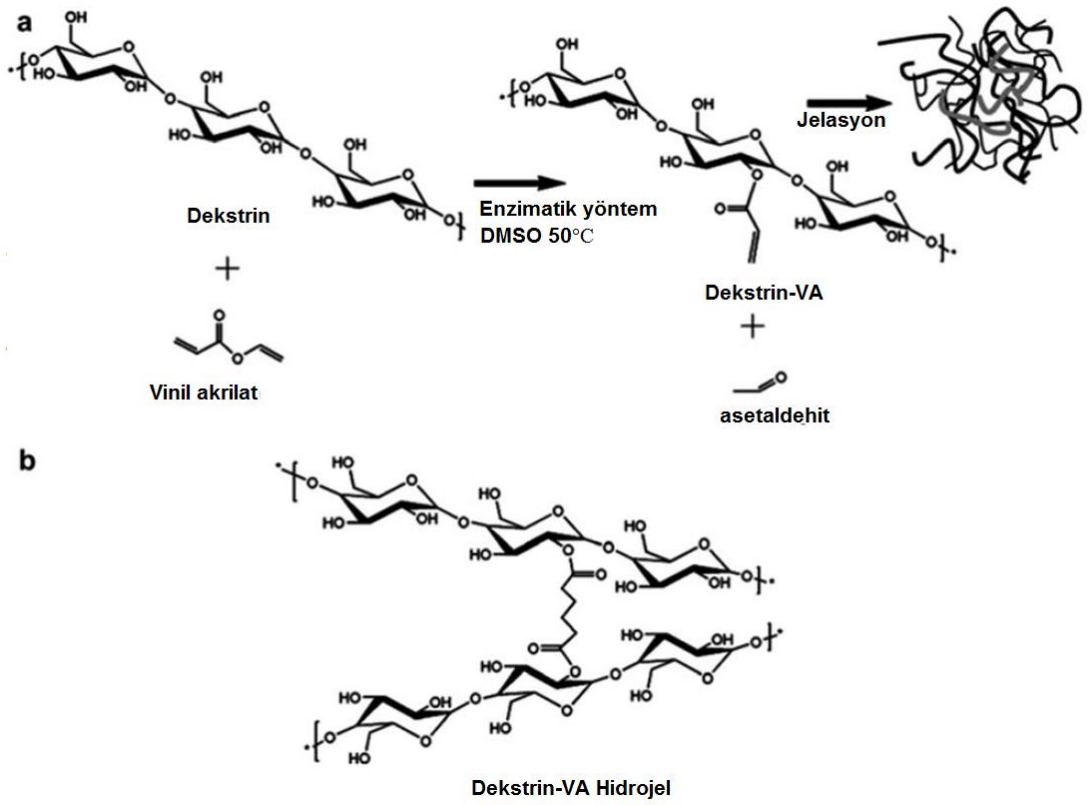
Şekil 2.12. Dekstrin temelli misel yapılarının sentezi [46].

Yeni süper absorbans nanokompozitler akrilik asit, jelatinize edilmiş dekstrin ve organik motmorillonit kullanılarak interkelasyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu sentezde *N,N'*-metilen bis akril amit bir çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Span 60 dispersant olarak tercih edilmiştir. Başlatıcı olarak ise, sodyum sülfit ile baraber amonyum per sülfat kullanılmıştır. Elde edilen kompozitin kan uyumluluğu öncelikle belirlenmiştir. Dink ve ark [47], tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada kan uyumluluğu oldukça yüksek ve aynı zamanda süper absorbans özellikli kompozitler hazırlanmıştır. Dekstrin hidrojelleri üzerine yapılan başka çalışmalarda ise Carvalho ve ark [48], dekstrinin vinil akrilat yapısını polimerleştirerek biyoaktif moleküller için taşıyıcı bir matriks elde etmişlerdir. Yapının aydınlatılmasını katı faz NMR ile gerçekleştirirken enzim türü ilaçların taşınması için oldukça uygun bir yapı olduğunu belirlemişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmada yüksek poröz bir yapı elde edilmiştir (Şekil 2.13). Hidrojellerin sahip olduğu düzensiz gözenekler 20-70 um aralığında olup ilaç taşınım sistemleri için oldukça uygundur. Dekstrin yapısal olarak pek çok modifikasyona uygun olduğu için ve kendisi de küçük molekül yapılı polimerik yapıda olduğu için farklı düzeylerde çapraz bağlanarak biyouyumlu bir malzeme eldesi için kullanılmıştır. Bu

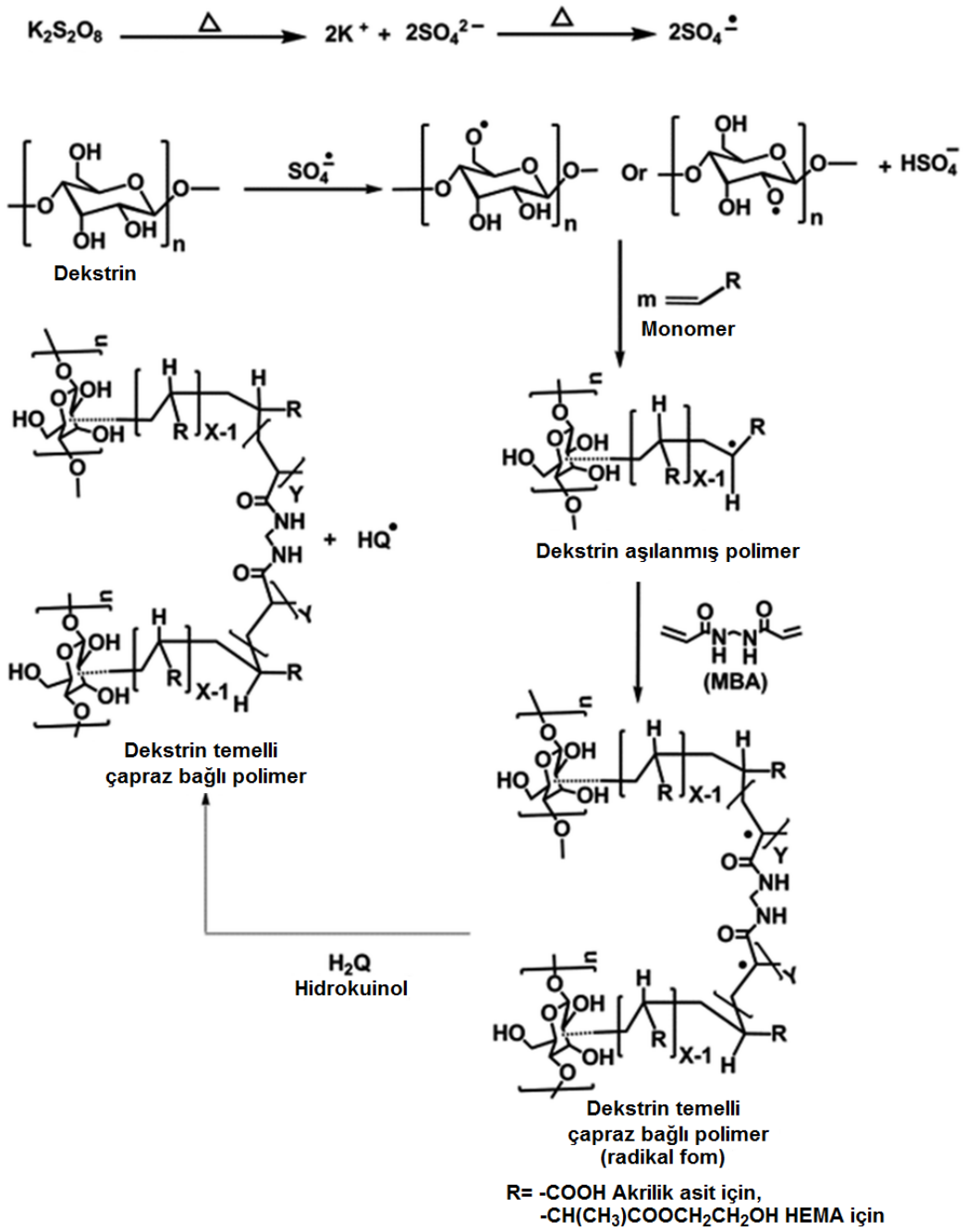
çalışmalardan bir tanesinde Garcia ve ark [49], vinil akrilat ile modifiye edilmiş dekstrin yapılarını çapraz bağlayarak ağ yapılı dekstrin hidrojelleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu yapı saf dekstrine göre oldukça kararlı esnek ve uygulanabilir bir formdadır. Bu nedenle biyomedikal uygulamalar için umut vermektedir. Dekstrin temelli polimerlerin sentezinde yalnızca vinil akrilat çalışılmamış, yapıyı daha esnek ve daha çözünür kılabilmek amacıyla akrilik asit ve polietil hidroksi etil metakrilat (HEMA) gibi monomerlerle de çalışılmıştır. Örneğin şekil 2.14' de gösterilen çapraz bağlı dekstrin temelli polimer *N,N'*-metilen bis akril amit bağlayıcısı ve farklı polar akrilat monomerleri ile birlikte polimerize edilmiştir. Bu polimerizasyon neticesinde %300' e yakın şişme oranına sahip ve sitotoksitesi oldukça küçük hidrojeller elde edilmiştir. Das ve ark [50], tarafından yapılan çalışmada ornidazol salımı için kullanılabilecek oldukça uygun bir hidrojel yapısı sağlanmıştır (Şekil 2.15). Polar etkileşim ile ilacı yapıya bağlayan hidrojel 10 saat gibi geniş bir süre dahilinde ve pH 7,4'te kontrollü olarak salmaktadır. Bu nedenle dekstrin temelli hidrojeller pek çok ilaç salım sistemi için de umut vaad etmektedir. Bu mantıktan yola çıkılarak gerçekleştirilen pek çok çalışmada ciprofloksasin carbomer gibi ilaçların salım çalışmalarında yoğun olarak kullanılmıştır [51-52].



Şekil 2.13. Dekstrin temelli hidrojellere ait SEM görüntüleri [48].



Şekil 2.14. Ağ yapılı dekstrin hidrojellereri [49].



Şekil 2.15. Polar monomerler ile dekstrin temelli hidrojel sentezi [16].

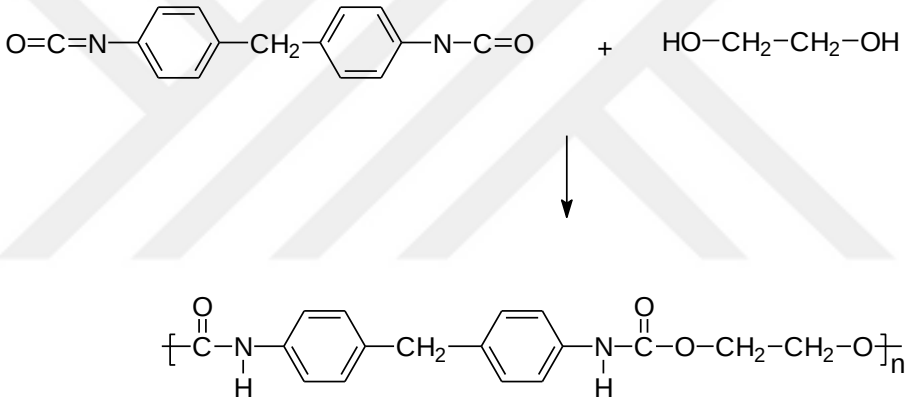
Özet olarak dekstrin temelli polimerler biyobozunurluk, düşük sitotoksite, yüksek biyouyumluluk ve harika su absorbsiyon yetenekleri sayesinde biyomedikal uygulamalar için oldukça uygun malzemelerdir. Kimyasal olarak çapraz bağlı modifiye dekstrin yapıları pek çok çalışmada elde edilmiştir. Ancak bu çalışmalarda, genellikle akrilat türü monomerler kullanılmış olup dekstrin temelli kondenzasyon polimerleri yok denecek kadar azdır [50-54]. Ayrıca dekstrin temelli poliüretan

çalışmasında ise, biyomedikal uygulamalar haricinde polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için dekstrin katkılanması gerçekleştirilmiştir. Sensör, ilaç taşıyıcı sistem ya da biyouyumlu yüzey kaplamaları elde edilmemiştir. Bu çalışma kapsamında da dekstrin temelli poliüretanlar hazırlanarak onların farklı biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği çalışılmıştır.

2.3. Poliüretanlar

2.3.1. Poliüretanların genel özellikleri

Poliüretanlar bir dizizosiyanat (-N=C=O) ile bir diol ya da poliol kullanılarak hazırlanmış –NH-CO-O- bağlayıcı üniteleri içeren geniş özellikli bir polimer sınıfıdır [55] (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Poliüretan sentezi.

Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından 1937'de, Carother'in poliamidler ya da naylonlar üzerine yaptığı çalışmalardan kaynaklanan rekabetçi meydan okumaya yanıt olarak, poliüretanların keşfi gerçekleştirilmiştir. Bir alifatik izosiyanatın bir glikol ile ilginç özelliklere sahip yeni malzemeler ürettiğini otto Bayer tarafından gösterilmiştir. Poliüretanların endüstriyel ölçekli üretimi 1940'da başladı, ancak poliüretan pazarın büyümesi İkinci Dünya Savaşı'ndan ciddi şekilde etkilenmiştir. Elastomerik özelliklere sahip poliüretanların üretimi ise 1952 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu alanda en önemli gelişme toluendiizosiyanat (TDI)'ın piyasaya sürülmesidir. 1952-1954 yılları arasında Bayer, farklı polyester-

poliizosiyanat sistemleri de geliştirmiştir. 1958'de, ise Goodrich'in Schollenberger, tarafından çapraz bağlanmış termoplastik poliüretan elastomerleri piyasaya sunulmuştur.

Dupont, yaklaşık aynı zamanda, politetrametilen glikol (PTMG), 4,4'-difenilmetilen diizosiyanat (MDI) ve etilen diaminden oluşan bir PU olan Lycra adı verilen bir Spandex lifini piyasaya sundu. Bu buluşu poliüretanların otomotiv ve tekstil endüstrilerine girişi izlemiştir. Düşük maliyetli polieter poliollerin geliştirilmesi ile poliüretan kaplamaları otomotiv uygulamaları için açılan bir kapı olmuştur. Günümüzde, poliüretan kaplamaların görünümlerini ve ömrünü artırmak için birçok farklıçalışma gerçekleştirilmektedir. Otomobillerde poliüretan kaplamaları, istenen dış, yüksek parlaklık, geliştirilmiş renk tutma, çizilme ve korozyon direnci geliştirir.

Poliüretanların üç önemli bileşeni makrodiol, diizosiyanat ve zincir uzatıcılardır. Poliüretan sentezinde ayrıca kullanılan katalizör türüde oldukça önemlidir [55].

2.3.2. Poliüretan üretimi için kullanılan maddeler

2.3.2.1. İzosiyonatlar

Poliüretan üretümi için kullanılan izosiyanatlar; aromatik, alifatik, sikloalifatik veya polisiklik yapıda olabilir. Poliüretanların imalatında yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar; toluendiizosiyanat (TDI), Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI), 4,40-disikloheksilmetan diizosiyanat (HDI), naftalin-1,5-diizosiyanat (NDI), p-fenilendiizosiyanat (PPDI), 4,4'-Metlendisiklohegzildiizosiyanat (H12MDI), ksilen diizosiyanat (XDI), tetrametilksilen diizosiyanat (TMXDI), Heksametilen diizosiyanat (HDI), 2,2,4-trimetilheksametilen diizosiyanat (TMDI), izoforon diizosiyanat (IPDI), norbornan diizosiyanat (NDI), 4,4'-dibenzil diizosiyanat (DBDI) vb. aromatik izosiyanatları içerir. Farklı yapılardaki diizosiyanatlar poliüretanların fonksiyonel özelliklerine katkıda bulunurlar. Örneğin, aromatik diizosiyanatlar alifatiklere kıyasla daha katı poliüretan yapılar oluştururlar, ancak ultraviyole stabilitesi daha düşüktür [56].

2.3.2.2. Dioller/Polioller

Poliüretanların poliol bileşeni, çok işlevli bir polieter (ör., Polietilen glikol, polipropilen glikol, PTMG veya polikaprolaktinediol), polyester poliol (PEPO), akrilik poliol (ACPO), polikarbonat poliol, hint yağı veya bunların bir karışımı olabilir. Hidroksil içeren etkinleştirici veya izosiyanatın işlevselliği ayarlayabilen çok çeşitli dallanmış veya çapraz bağlanmış polimerler oluşturulabilir. En basit polioller, etilen glikol, 1,4-bütan diol (BDO) ve 1,6-heksan dioldür. Düşük molekül ağırlıklı reaktanlar sert ve sert polimerlerle meydana gelirler. Öte yandan, ana reaktan olarak yüksek molekül ağırlıklı poliollerin kullanılması, daha az üretan grubu ve daha esnek alkil zincirleri olan polimer zincirleri oluşturmaktadır. Düşük fonksiyonelliğe sahip (1.8-3.0) uzun zincirli polioller yumuşak, elastomerik poliüretanlar oluşturuken, yüksek fonksiyonelliğe sahip kısa zincir polioller (3'den büyük) daha katı, çapraz bağlanmış ürünler oluştururlar. Tipik başlatıcı moleküller gliserol, etilen glikol, propilen glikol ve trimetilolpropanı gibi maddelerdir. PEPO'lar, polifonksiyonel karboksilik asitleri veya anhidritleri içerir. ACPO'lar, hidroksietil akrilat (HEA) / metakrilatın diğer akrilik öncülerle radikal polimerizasyonu ile sentezlenirler. Ticari uygulamalarda uygulama alanına bağlı olarak, genellikle PEPO, ACPO veya polieter polioller kullanılmaktadır ve hidroliz, ester gruplarında meydana gelir.

Buna ek olarak karbosiklik asidin in situ oluşumu ester hidrolizini katalize eder, bunun sonucunda otokatalitik etkisi hesaplanmış olur [57]. Polyester grupların hidrolizini yavaşlatmak için, asit süpürücü olarak işlev gören ve otokatalitik etkiyi bastıran poli (ester üretan) polikarboimidler eklenebilir.

İki ya da daha fazla glikol ile reaksiyona giren diasidin karışımından hazırlanan, farklı özelliklere sahip ürünler için geniş kapsam sağlayan polyesterlerin sentezlenmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [58, 59]. PEPO ve ACPO bazlı poliüretanların ester grubu kademeli olarak uygulana hidroliz için kararsız yapıda olmasına rağmen, hava koşullarına karşı oldukça kararlıdır. PEPO'dan türetilmiş Poliüretan kaplamalar mükemmel ısı stabilitesi, yapışma özellikleri ve yüksek yağ direnci gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca, daha düşük üretim maliyeti, polyester tipi poliüretan kaplamaların yaygın olarak uygulanmasına vesile olmuştur.

2.3.2.3. Katalizörler

Katalizörler, genellikle reaksiyonun hızlı oranda ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine izin vermek için kullanılan kimyasallardır. İzosiyanatın alkol ile reaksiyonu için etkili olan üretan katalizörleri mevcuttur. En sık kullanılan katalizörler, özellikle tertibat aminleri [60], 1,4-diazabisiklo [2.2.2] oktan (DABCO), trietil amin (TEA) ve organo kalay bileşikleri [61], de dibütiltin dilaurat (DBTDL), kalay oktonoat ve THORCAT'tır. R bir hidrokarbon grubu (alkil, aril, sikloalkil, vb.) Ve X bir halojen atomu veya bir karboksilat grubu (asetat, laurat vb.) Olan RnSnX (4-n) tipi üç değerlikli kalay terkipleri, katalitik etkiyi üretan reaksiyonunda göstermiştir. [62]. Organometalik bileşiklerin katalitik etkisi hem izosiyanat gruplarıyla hem de hidroksil gruplarıyla kompleks oluşturma yeteneğine bağlıdır [63,64].

Metal katyonu, izosiyanat ve alkol molekülü ile sentezlenmesi sonucunda bir ara kompleks oluşturur, daha sonra kolayca yeniden düzenleme ile üretan yapıları sentezlenebilir [65]. Üretan reaksiyonu için üçüncül aminlerin (NR_3) kataliz mekanizmasında, amin ve izosiyanat gruplarının kompleksleştirilmesini sağlar ve bununla beraber kompleksin alkol ve üretan urunü ile reaksiyona girmesini [66] önermektedir. Bununla birlikte, buharlaştırıcı katalizör THORCAT, ikinci bileşik için daha yüksek stabilite sabiti verdiğinden ötürü her iki katalizörden daha verimlidir. Ayrıca civa tuzu katalizörleri, diğer metal bileşikleriyle karşılaştırıldığında, azalmış olan performansından dolayı oluşabilecek gecikmeli etki özelliklerine sahip olduğu düşünülmüştür [67] ve siklikfosfin oksit, karbodiimid oluşumunu katalize ettiği gözlenmiştir [68]. Güçlü bir katalizör yokluğunda, allofanat ve biüre oluşumu, alifatik isosiyanatlar için gerçekleşmediği gözlenmiştir.

2.3.3. Poliüretanların sınıflandırılması

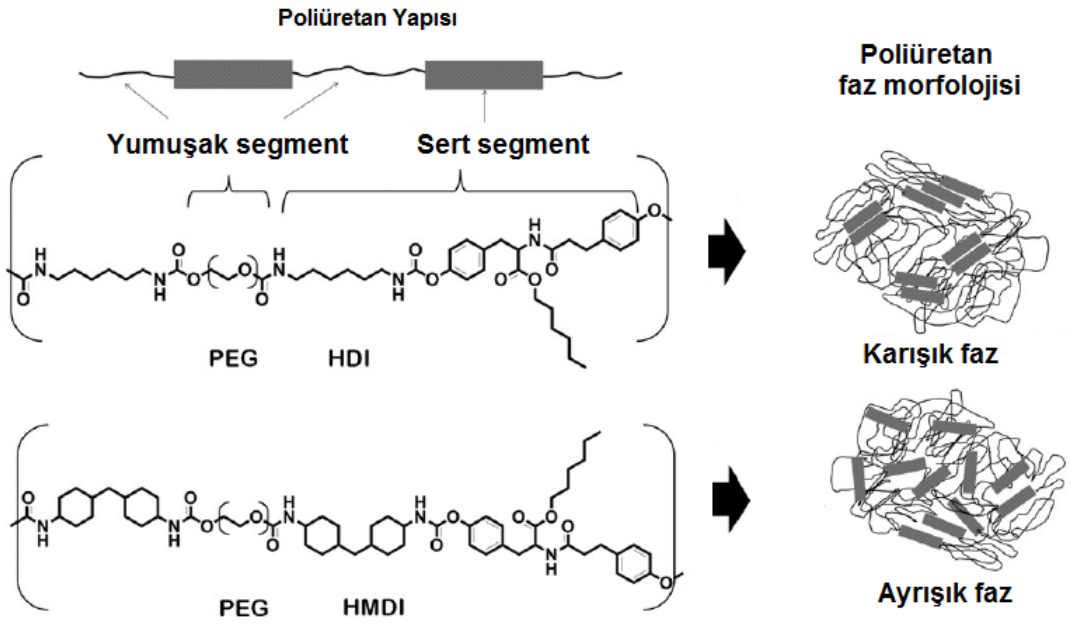
Poliüretanlar çok yaygın kullanılan endüstri plastik türü olduğu için pek çok türü bulunmaktadır. Özellikle köpük, sünger, sert plastik, esnek plastik ve polimerik film gibi pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle poliüretanların sınıflandırılması oldukça geniş bu grupları kapsatacak şekilde iki alt

başlık altında yapılabilir. Bunlar termoplastik ve termoset poliüretanlardır.

2.3.3.1. Termoplastik poliüretanlar

Termoplastik özelliklik, bir polimerik malzemede polimerin ısı ya da basınç etkisi ile geridönüşümlü olarak yeniden şekillendirilebilmesidir. Genellikle malzeme ısıtılarak eritilir ve bu eriyik yeniden kalıplanarak şekillendirilir. Poliüretan yapılar sahip oldukları yüksek polar gruplar ve hidrojen bağları nedeni ile kolayca erimezler. Ancak belli bir sıcaklıkta çoğunlukla yumuşama ya da kauçuğumsu bir yapı gösterirler. Bu nedenle pek çok poliüretan yapısı termoplastik elastomer özelliği gösterir.

Termoplastik poliüretanlar farklı oranlarda yumuşak ve sert segmentleri olan doğrusal polimerlerdir. Temel olarak yumuşak ve sert segmentlerin yapısal blok kopolimerleri olarak tanımlanabilir (Şekil 2.17). Yumuşak ve sert segmentler arasındaki çeşitli özelliklere bağlı olarak malzemede faz ayrımı gözlenebilir. Faz ayrımı, yumuşak ve sert segmentler arasındaki intrimsink uyumsuzluğa veya termodinamik karışmazlığa bağlı olarak meydana gelir.



Şekil 2.17. Poliüretan yapısındaki yumuşak ve sert segmentler [69].

Yüklü maddelerden oluşan sert segmentler, karbonil amino grubu ile hidrojen bağı oluşturabilir ve bunun sonucunda, kümelenme halinde veya düzenli sert alanlar halinde toplanma eğilimi gösterir. [53], yumuşak segmentlerin göründüğü alanlar amorf alanları temsil eder. Sert segment zincirleri, yumuşak segment zincirlerinin malzeme içindeki aşırı evinimini engellemek için dolgu maddesi partikülü ve çapraz bağlayıcı olarak işlev görür. Böyle bir yapı ilk kez 1966'da Cooper ve Tobolsky tarafından öne sürülmüştür [68]. The Schollenberger'in [70] ve Cooperand Tobolsky [68] tarafından yapılan çalışmalar, poliüretanların soft segmentlerinden kaynaklanan düşük Tg değerlerinin sert segment oranının ayarlanarak ve arttırılarak Tg değerinin ayarlanabilineceğini göstermeişlerdir. Sert segment oranı arttıkça sert bölge mikrofazlarından oluştuğunu ve dolayısı ile yüksek cam geçiş sıcaklığı (Tg) ya da yüksek erime sıcaklığı (Tm) oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle ısı ile işlenebilecek termoplastik poliüretanların ısıl özelliklerinin ayarlanmasında yumuşak ve sert segment oranı oldukça önemlidir. Termoplastik poliüretan kaplamaların özellikleri, yumuşak ve sert segmentin bileşimi, uzunlukları ve uzunluk dağılımı dizilimi ile polimer yapısını oluşturan birimlerin kimyasal yapısına doğrudan bağlıdır. Örneğin, oda sıcaklığında, poliüretan yapısında bulunabilecek yumuşak makroglikol parçaları, Tg'ye yakın ve kolay segmental dönmelere sahiptir; bu nedenle, malzemeye kauçuk tipi davranış veya elastomerik özellik sağlarlar. Öte yandan, polimer yapısında bulunabilecek aromatik gruplar, yoğun halkalı yapılar sert segment olarak görev yapar ve polimere şekil hafıza özelliği, yüksek deformasyon kararlılığı, yüksek modül, yüksek çekme mukavemeti ve boyutsal kararlılık sağlarlar. [71]. Poliüretanların yumuşak ve sert segmentlerden oluşan karma kimyasal yapısı [72] yapısı, diizosiyanatın simetrisi, diol (ya da poliol) tipi [73, 74], yapıda bulunan lineer düşük moleküler ağırlıktaki karbonların sayısı [74], molekil kütlesi ve zincir uzunlukları [74-75], her bir segmentin kristalize edilebilirliği doğrudan etkiler [76] ve poliüretanların termal özellikleri [76-78] ile sentez yöntemini ifade eder [78]. Poliüretan yapısının kristalinite oranını etkileyen bir diğer önemli unsurda, segmentlerin faz ayrıştırma derecesidir. Faz ayrışma derecesi polimerin çözünürlük, yoğunluk, esneme gibi fiziksel özelliklerini etkiler. Örneğin, Yoo ve ark. [78] poliüretanların deformasyonu ve termal özellikleri, moleküler ağırlığından kuvvetle etkilendiğini ifade etmişlerdir. Artan molekül kütlesine bağlı olarak segmentler arasında hidrojen bağı oranı artmakta ve herbir segment içerisinde kümelenme

olmaktadır. Belirgin bir fazayrımı ile birlikte polimer termoplastik elastomer özelliği göstermektedir.

Van Bogart ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalar [79] ve Hartmann ve ark. [80], sabit bir sert segment uzunluğundaki poliüretan yapısı için, yumuşak segment molar kütlesini değiştirerek fiziksel özelliklerdeki değişimi gözlemlemiştir. Yumuşak segment molekül kütlesindeki ve oranındaki artış polimerin Tg değerinin düşmesine evinimlerinin ve esnekliğinin artmasına doğal olarak çözünürlüğün yükselmesine yol açmıştır. Benzer bir sonuç; çeşitli enstürmental teknikler kullanılarak, MDI ve polikaprolakton bazlı poliüretan yapısında gözlenmiştir [81]. Bu yapıda sert ve yumuşak segmentler arasındaki faz ayrımı daha düşük bir Tg değeri göstermiştir. Buna ek olarak, artan soft segment oranı bir prepolimer olarak kullanılan polikaprolakton ile sağlanmıştır. Diol fonksiyonel olan farklı mol kütlelerindeki polikaprolaktonlar poliüretan sentezinde kullanılmıştır [74-77]. Artan soft segment mol kütlesi ve oranı ile polimer yapısının kristalinite oranı ve fiziksel özellikleri önemli ölçüde değişmiştir.

Termoplastik poliüretanlar için, sert segment yapısı, uzunluğu ve dağılımı çok önemli parametreler olup; morfolojiyi, termal davranışı ve segmentlenmiş poliüretan kaplamaların performansını büyük ölçüde etkiler. Poliester poliüretanların mekanik özelliklerinin öncelikle sert segment içeriğine bağlı olduğunu gözlemlenmişdir. Sert alanlardaki üç boyutlu hidrojen bağlanmasının varlığı genellikle polimer zincirlerinin kuvvetli olarak bağlanmasına yol açmaktadır. Sert segmentlerin içeriği artarken, izole edilmiş yumuşak segmentlerin yapısında morfolojik bir değişiklik meydana gelir. Bu nedenle poliüretan yapısındaki sert segment içeriğinin artması ya da kuvvetlenmesi polimerin evinim hareketlerini kısıtlar ve Tg değerinin artmasına neden olur.

Bengston ve ark. [82] poliüretan yapısındaki sert segmentlere bağlı olarak polimerin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Sert segment olarak MDI yapısından kaynaklanan aromatik grupların oranına bağlı olarak polimerin temel özelliklerini incelemiştlerdir. Sert segment oranı arttıkça polimerin Tg değeri artmıştır ve polimer yumuşak bir yapıdan sert bir elastomer yapısına dönüşmüştür.

İzosiyanat türü, konumu ve yapısı, elde edilen poliüretan kaplamaların

nükleofil ve moleküler özellikleri ile reaktiviteyi etkiler. Termoplastik poliüretan yapısını etkileyen diğer bir faktör izosiyanat yapısıdır. Örneğin izoforondiizosiyanat yapısındaki birincil ve ikincil izosiyanat gruplarının reaktivitesi, stereo-elektronik konfigürasyon ve polimerizasyon parametreleri (reaksiyon ortamı, katalizör türü, çözücü tür vb.) polimerin termoplastik karakterini değiştirir. Bu izosiyanat yapısında 2,4 ve 2,6 olmak üzere ikiş farklı izomer mevcuutur. 2,6 izomer, 2,4 izomerle karşılaştırıldığında simetriktir ve bu nedenle daha iyi ambalajlama özelliklerine sahip sert segmetler oluşturması beklenmektedir. Ancak, 2,4 izomer içindeki orto konumunun reaktivitesi ve metil grubunun neden olduğu kararsızlık nedeniyle, oluşan olumsuzluklar, reaksiyon sıcaklığı 100°C'ye yaklaştığında, sterik engel etkileri aşılır ve her iki pozisyon neredeyse aynı seviyede tepki verir [76,77]. Sung ve Schneider [83] 2,6 konumlu izosiyanatlardan hazırlanan polüretanlardaki hidrojen bağlarının kuvvetinin, 2,4 konumlu izosiyanatlardan hazırlanan poliüretanlardan daha fazla olduğunu bildirmişlerdir.

Poliüretanlardaki hidrojen bağları makroskopik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Üretandaki nitrojen atomunun yüksek elektronegatifliği veya üre kısmı N-H bağlı elektronları geri çeker ve böylece komşu oksijen atomuyla hidrojen bağını oluşturan hidrojen üzerinde kısmi pozitif yük geliştirir. Her durumda, üretan ya da üre bağlantılarındaki N-H grubunun hidrojen atomu oldukça aktiftir ve karbonil grupları üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile etkileşir. Bu etkileşim sert segmentler üzerinde yoğunlaşarak yapının termoplastik elastomer özelliği kazanmasını sağlar [84-86]. Çünkü sert segmentler bu hidrojen bağları sayesinde kümelenerek elastomer yapısının bağlayıcı ünitelerini oluştururlar. Bu oluşumda simetrik izosiyanat monomerleri hidrojen bağı oluşumunu kolaylaştırır. Örneğin, 2,6 TDI izomerleri, hidrojen bağ etkileşimi nedeni ile fiziksel çapraz bağlar oluşturur ve böylece poliüretan matrisini güçlendirir, mukavemeti ve sertliği arttırır. Hidrojen bağlaması ne kadar kısa olursa, bağ da o kadar güçlü olur. Çoğu durumda, FTIR çalışmasından ya da detaylı TEM analizlerinde gözlemlendiği gibi poliüretan mikrofaz ayrıştırma derecesi tamamlanmamış olarak bulunur. Diğer bir deyişle, segmentler arası karıştırma nedeniyle mikro faz yapılanmaları saf değildir (Şekil 2,17). Eğer fazlar arası etkin bir ayrım yoksa poliüretan yapısının termoplastik elastomer özelliği düşük olur [87].

2.3.3.2.Termoset poliüretanlar

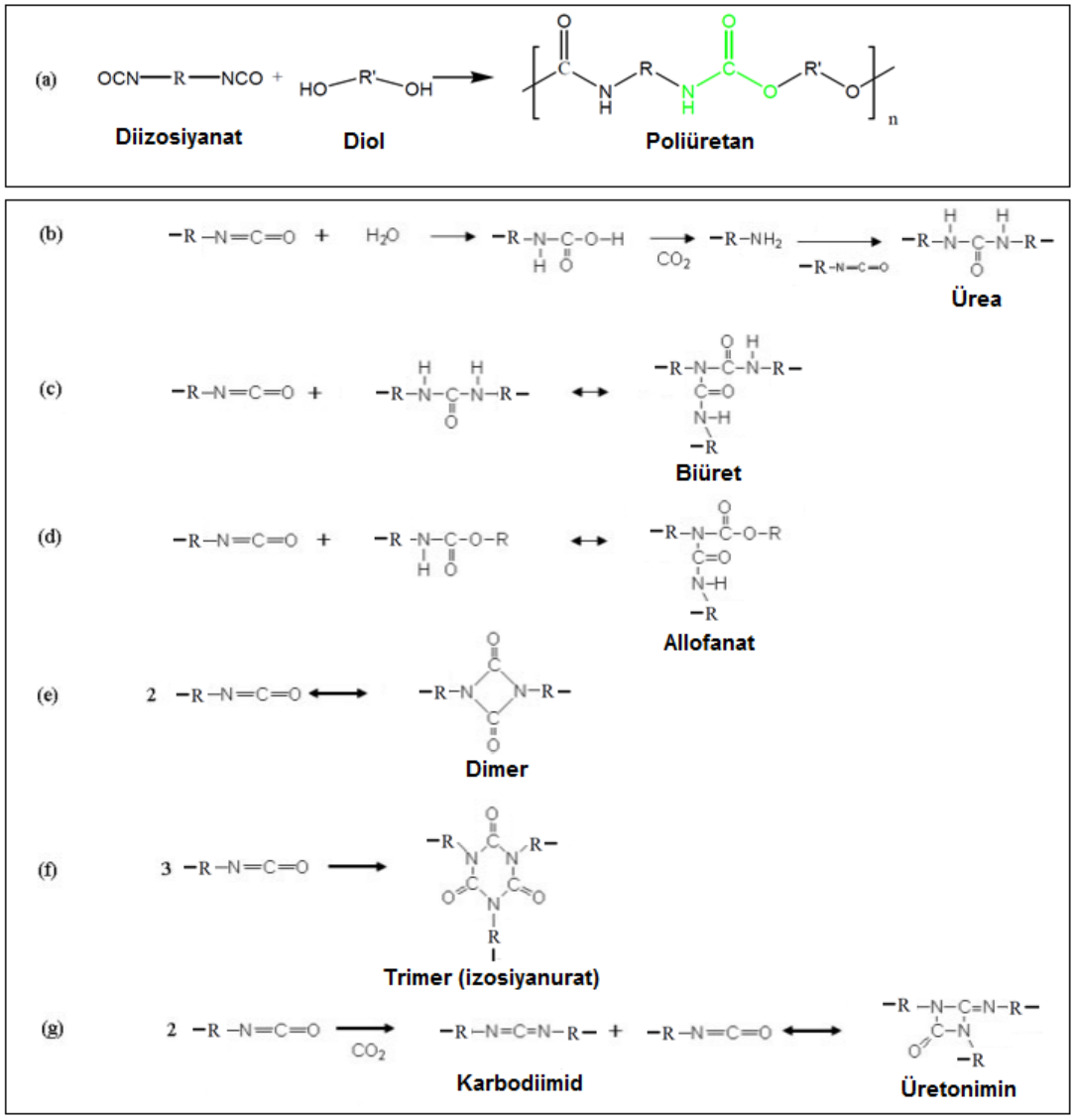
Termoplastik poliüretan yapıların en büyük sakıncaları, mekanik gerilmelere karşı zayıf ve yüksek sıcaklık deformasyonudur. Genellikle, kabul edilebilir mekanik özellikleri 80°C'nin üzerinde kaybolur ve termal bozunum 200°C üzerinde gerçekleşir. Çapraz bağların varlığı, termoplastik poliüretan yapılarda bulunmayan asit, alkali ve çözücü direncinin yanı sıra artan gerilme mukavemeti, aşınma ve mekanik direnci yüksek olan termosetyapıların oluşmasını sağlar. Bunlar çoğu endüstriyel kaplamalarda yüksek performans kriterlerine sahiptirler. Bu nedenle, poliüretan yapılara yüksek performan, termal ve mekanik dayanım sağlamak için zincirler arasına çapraz bağlanmalar gereklidir. Çaprazbağlı termoset yapılar ısı ve basınç altında yumuşama göstermezler, yüksek sıcaklıklara kadar dayanır ve burada termal bozunum gösterirler. Üretan elastomerde ise normal çapraz bağlanmanın, terminal izosiyanat gruplarının üretan gruplarıyla reaksiyona girmesiyle allofanat bağının oluşturulmasıyla oluştuğu rapor edilmiştir. Kimyasal çapraz bağlanma, üç ya da daha çok işlevli hidroksil bileşiğinin ilavesi ile gerçekleşir. Butür multifonksiyonel hidroksil bileşiklerinin oranını, çapraz bağlanma oranının kontrol edilmesi anlamına gelmektedir. Poliol olarak polieter veya polyester yapılarının kullanıldığı sentezlerde ise sert segment işlevselliğinin ya da oranının arttırılması çapraz bağlanma konsantrasyonunu da arttırır. Bu sayede termoset yapılı poliüretanlar oluşmaktadır.

Termoset yapılı poliüretanlar yapılarındaki çapraz bağlanma oranına göre değişik özelliklerde olarbilirler. Örneğin yumuşak ya da sert köpük özelliğinde termoset poliüretan yapıları üretilebilir. Yumuşak köpük yapılı termoset poliüretanlar yatak, yastık, ya da yapay sünger üretiminde kullanılırken, sert köpük yapılı termoset poliüretanlar ısı veya ses izolasyonunda kullanılmaktadır. Termoset poliüretanların çapraz bağ oranı bu nedenle çok önemlidir. Bu oran sentez esnasında kullanılan trioller veya daha yüksek işlevli Polioller (ya da hidroksi fonksiyonel monomerler) ile diisosiyanat oranına (OH / NCO) bağlıdır [55]. Ancak bu oranın direkt arttırılması poliüretan yapısında bazı istenmeyen problemlerede yol açabilir. Örneğin çapraz bağlayıcıların direkt arttırılması poliüretan yapısındaki sert segment hareketliliğini

azaltarak hidrojen bağını oluşturan sert segmentlerin yeteneğini azaltan sterik bir engel oluşturacaktır. Sert segment oluşumunun azalmasıda poliüretanın kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Buda istenmeyen bir durumdur ve bu oranın her bir monomer grubu için oldukça hassas olarak ayarlanması gerekmektedir. Genelde, yüksek çapraz bağlama yumuşak ve sert segmentler arasındaki fazların karışmasını desteklemektedir. Poliüretan alanında pek çok çalışmada, çok işlevli bileşenlerle birlikte poliol olarak kullanılan polieterin oranını ayarlayarlanarak çapraz bağlama seviyesini değiştirilmiştir [87-90]. Poliol işlevselliği faz karıştırmayı arttırmış sonuç olarak, yüksek performanslı bir kaplama uygulaması için üretilen poliüretan yapıların özelliklerini değiştirmek için hesaplanan çapraz bağlayıcı miktarının gerekli olduğunu vurgulamışlardır. Çapraz bağlı polimerler, genellikle, yüksek Tg değerlerine, yüksek kalitede filmler üretebilme yeteneğine, iyi solvent direncine ve yğksek bir kararlılığa sahiptirler. Ancak tüm bu olumlu özelliklerin yanında düşük işlenebilirlik ve çözünürlüğede sahiptirler. Hatta çoğunlukla hiçbir çözücüde çözünmezler. 1980'lerden beri, yüksek performanslı poliüretan kaplamalar için en büyük zorluk bu çözünürlük probleminin iyileştirilmesidir. Bu amaca ulaşmak için, yani yüksek performanslı poliüretan kaplamalar sağlayabilmenin en önemli yolu çözünür prepolimer yapıları üreterek bu yapıların yüzey üzerinde çapraz bağlanmasıdır.

2.3.4 Poliüretanların sentezi

Poliüretanlar karbonik asit türevleridir. Poliüeranlar için kullanılan en eski terim karbamik asitten kaynaklı olarak, polikarbamattır. Poliüretanlar bikloroformat ile diaminin kondensazyon polimerizasyonu ile ve diizosiyanatlarla iki ya da daha fazla hidroksi bileşiklerinin katılma polimerizasyonu ile oluşur (Şekl 2.18). Son metot ise hiçbir ara ürün oluşmadığı için sanayide çok önemlidir. İzosiyanat reaksiyonları elyafdan kavuçuga kadar birçok önemli ürün için kullanılır. Genellikle izosiyanat reaksiyonları iki alt grupta incelenebilinir. Bunlar aktif hidrojen içeren bileşikler ile katılma reaksiyonları ve kendi kendine katılma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlardan bazıların da ortaya yan ürün olarak çıkan CO_2 poliüretan köpük oluşumundayol açar.



Şekil 2.18. Poliüretan sentezi genel şeması (a) ve bu reaksiyon sırasında oluşan yan reaksiyonlar, ürea (b), biüret (c), allofanat (d), dimer (e), trimer (f), karbodimid ve üretonimin oluşumları [91].

Wurts 1848 yılında temel izosiyanat reaksiyonunu keşfetti. Wurts izosiyanatların R-N=C=O yapısında olduğunu buldu ve buradaki R'nin alkil veya aril grubu olduğunu keşfetti. Aynı zamanda izosiyanatların oda sıcaklığında aktif hidrojen atomu içeren bileşikler ile reaksiyona girdiğini göstererek yapısal olarak farklı karakterizasyon yöntemleri ile bu yapıları ispatlamıştır.

Diizosiyanatlar ile dioller reaksiyona girdiği zaman lineer ve dallanmış poliüretanlar oluştuğunu gözlemlendi. Dallanmış ve çapraz bağlanmış poliüretanlar, aynı zamanda üç veya daha fazla izosiyanat grubu içeren bileşikler ile dioller reaksiyona girdiğinde oluşmaktadır. Fakat bu poliüretanların ticari önemi düşük çözünürlükleri ve işleme zorlukları nedeni ile sınırlıdır.

İzosiyanat ve aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonları katalizör olmadanda gerçekleşebilir. İzosiyanatların kendi kendine gerçekleşen reaksiyonları genellikle aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonu kadar hızlı gerçekleşmez. Katalizörsüz ortamdaki reaksiyonda nükleofilik aktif hidrojen atomu izosiyanattaki elektrofilik karban atomuna saldırır ve hidrojen –NCO grubuna eklenir. –NCO grubu elektron çekici bir grup oldugundan dolayı reaksiyon hızlanır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan daha aktif iken, -NCO'nun sterik etkisi yapının aktivitesini düşürür. Katalizörsüz ortamda izosiyanat ile aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin reaksiyon sıraları;

Alifatik amin - Aromatik amin - Primer alkol - Su - Sekonder alkol - Fenol - Karboksilik asit - Üre - Amid – Üretan'dır

Katalizörlü ortamdaki reaksiyonunda ise polimerizasyon katalizöre çok duyarlıdır. Birçok izosiyanat türü farklı katalizörlerle katalizlenebilir. Birçok ticari uygulama reaksiyonu katalizörlü ortamda gerçekleştirilmektedir. Tersiyer aminler ve metal bileşikler genellikle reaksiyon katalizörü olarak kullanılmaktadır. Mekanizma katalizörsüz ortamdaki reaksiyona kısmen benzemektedir. Tersiyer amin ve metal tuzların katalizörlü ortamda reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan metal tuzları genellikle daha az etkilendiği için bu reaksiyon daha çok kendi kendine gerçeklen bir reaksiyondur.

İzosiyanatlar çok reaktif kimyasallardır ve -OH ve -NH işlevsel maddelerle kombine edildiğinde kimyasal olarak farklı ürünler oluştururlar. İstenen ürünler ve yan ürünler farklı miktarlarda oluşur. İzosiyanat gruplarının nükleofilik reaktiflere karşı yüksek reaktivitesi, özellikle aromatik sistemlerde azot, karbon ve oksijenden oluşan kümülatif çift bağ sırasındaki C atomunun belirgin pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır. Oksijen ve azotun elektronegatifliği, izosiyanat grubundaki karbona büyük bir elektrofilik karakter verir.

İzosiyanatların ortak reaksiyonları iki ana sınıfa ayrılabilir: (1) izosiyanatların ek ürünler vermek üzere reaktif hidrojen içeren bileşikler ve (2) izosiyanatların polimerizasyonu, yani kendi kendine katılma reaksiyonu. İzosiyanatlar hidroksil bileşikleriyle üretan vermek üzere reaksiyona girer ve aminleri üre vermek üzere reaksiyona girer [91]. Birincil ve ikincil alkoller için, katalize edilmemiş reaksiyon 50-100 °C'de kolaylıkla ilerlemekte, üçüncül alkoller ve fenoller daha yavaş tepki vermektedir. Tipik primer ve sekonder alifatik aminler ve primer aromatik aminler üre fonksiyonel maddeler oluşturmak için 0-25 ° C'de izosiyanat ile hızlı reaksiyona girerler. Benzer şekilde su, bir diizosiyanat ile tepkimeye girer ve başlangıçta kararsız bir karbamik asit oluşturur; bu bozunur ve bir amin üretir [91]. Amin nükleofilik bir reaktif olup, üre bağlantısı üretmek için bir izosiyanat fonksiyonuyla daha da reaksiyona girer. Üre grubunun azot atomu üzerinde yalnız bir çift elektron bulunması onları nükleofilik merkezler yapar; bu reaksiyonlar ve bir molekül izosiyanat ile verimli bir çarpışmada biüre yapısı oluşur. Benzer şekilde, izosiyanatlar, üretanlar ile reaksiyona girer ve allofanat adı verilen yapıları üretirler.

Şekil 2.18'de gösterilen farklı ikincil reaksiyonlar birincil reaksiyonlardan daha az ortaya çıkar [91]. Allofanatların ve biürecilerin oluşumuna yol açan reaksiyonlar, sıcaklık, nem seviyesi ve reaksiyon sıcaklığı gibi reaksiyon koşullarından etkilenir. Kullanılan izosiyanat türü, İzosiyanatın kendiliğinden yoğunlaşması, üretidiyon halkaları (dimer), izosiyanürat (trimer) veya karbodiimid ile sonuçlanır. Karbodiimidlerin oluşumu genellikle bir polimerizasyon reaksiyonu olarak düşünülmez, ancak CO_2'nin eliminasyonu ile izosiyanat molekülleri arasında yoğunlaşma polimerizasyonu olarak sınıflandırılabilir. Bu, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen izosiyanatların bozunmasından kaynaklanmaktadır [91]. İzosiyanat karboksilik asitlerle reaksiyona girdiğinde, karışık anhidritler parçalanır ve amid grupları oluştururlar. Trimer izosiyanürat halkaları, uretidione halkalarından farklı olarak olağanüstü kararlıdır. İzosiyanatların yüksek reaktivitesi zararlı ikincil reaksiyonlara ve kontrol edilemeyen yoğunlaşmalara neden olabilir, bu da işlenmesi zor olan çapraz bağlantılı materyallerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle, izosiyanat kaplı malzeme veya monomerin bloke edilmesi bazen kararlılığın geliştirilmesine yardımcı olur [90]. Bloke edilmiş izosiyanat, gerektiğinde aktif izosiyanat formuna dönüştürülebilir. Daha yakın zamanlarda, bloklanmış

izosiyanatların ticari olarak temin edilebilirliği büyük ölçüde artmıştır. Özellikle bu reaktifler, izosiyanatı ve bloke edici maddeyi yenilemek için yüksek sıcaklıkların kullanıldığı, ışığa kararlı, iki bileşenli ve tekli paketleme engelli adükt üretan kaplamalar için uygundur. Yenilenmiş İzosiyanatlar, sırasıyla termal olarak kararlı üretan veya üre bağları oluşturmak için hidroksil veya amin ile işlevsel hale getirilmiş birlikte reaksiyona giren maddeler ile tepkimeye girerler [55]. Literatürde kullanılan bloklanmış izosiyanatlar fenol, oksim, kaprolaktam, imidazolin, tetrahidropirimidin, imidazol, pirazol vb.'dir [80-89]. Uçucu izosiyanat bloke edicilerin serbest bırakılmasını önlemek için, Kendinden bloke edilmiş yapılarda uygulanmıştır.

2.3.5. Poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar sahip oldukları üstün özellikler sayesinde yüzey kaplamalarından, izolasyon malzemelerine, farklı yapılarda köpüklerden sert plastiklere kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar. modern hayatta gelişen teknoloji ile birlikte çok özellikli malzemeler doğru ilgi giderek büyümektedir. Bu nedenle şekil hahıza özellikleri ve termoplastik elastomer yapılı poliüretanların uygulama alanlarıda giderek genişlemektedir. Ayrıca poliüretan yapılarının yüksek kan uyumluluğu ve düşük toksisitesi nedeni ile biyomedikal alandaki kullanımlarıda giderek büyümektedir. Tüm bu özellikler sayesinde, poliüretanlar mobilya, otomotiv endüstrisi, yüzey kaplama malzemesi, yapıştırıcı, yapı malzemesi, elyaf, elastomer, suni deri, yapay organ ve çeşitli medikal aletlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Günümüzde, polimer alanında büyük bir değişim yaşanmaktadır. Gelişen teknoloji toplumsal bilinç ile birlikte doğayı daha az kirleten ancak mekanik özellikleri yüksek polimerler tercih görmektedir. Sahip olduğu pek çok özellikten dolayı poliüretanlar bu değişim sürecinde birçok polimerin yerini almaktadır. Özellikle otomotiv endüstrisinde, pek çok yapı poliüretanlardan üretilmektedir. Ayrıca sert plastik ve koruyucu film olarakta poliüretanlar tercih görmektedir. Otomotiv endüstrisinde düşük yoğunluğu ve yüksek esneklik özelliği nedeniyle araba koltukları, direksiyon simidi kaplamalarında, iç dolgu malzemelerinde ve tavan düşemelerinde hatta taban paspaslarında bile kauçuğun yerine poliüretan yapılar

kullanılmaktadır.

Poliüretanların giderek daha çok tercih görmesinin ve farklı uygulama alanlarında kullanılmasının ana nedenleri yapısal özellikleri ve sentez kolaylığıdır. Özellikle sentez sırasında kullanılan monomerik ünitelerin kimyasal yapısında yapılan değişiklikler ile istenilen termal, mekanik ve fiziksel özelliklere sahip poliüretanlar üretilebilmektedir. Ayrıca sentez reaksiyonu sırasında kullanılan yardımcı kimyasallar, yüzey aktif maddeler, köpük oluşturucular ya da katalizörler ile elde edilen malzemenin özellikleride ayarlanabilir. Bu sayede, film, fiber, hidrojel ve köpük gibi değişik morfolojilerde poliüretanlar elde edilebilir. Aynı monomerik başlangıç girdileri ile farklı su geçirgenliği, mekanik dayanım, şişme oranı, termal kararlılık, çözünürlük ve yapısal özellikte yapılar kolaylıkla elde edilebilir.

Poliüretanlar mükemmel esneklik, mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra düşük toksisiteleri, kan ve doku uyumlulukları nedeni ile medikal ve biyomedikal alanda oldukça önemli bir yere sahiptir. Kan uygumlukları yüksek olduğu için ve kan travmasına neden olmadıkları için özellikle kardivaskular alanda yüksek öneme sahiptirler. Yapay kalp kapakçıkları, doku destek maddesi, ilaç salım sistemleri için film ya da taşıyıcı yapılar olarak ve yara örtü malzemesi uygulamalarında kullanılırlar. Bunların yanında pek çok medikal aletin üretilmesinde de kullanılmaktadır. Ancak her geçen gün yapılarının çeşitlendirilerek farklı uygulamalarda kullanılması gündeme gelmektedir. Özellikle biyouyumluluğu ve dayanıklılığı nedeniyle yüksek direnç gerektiren elastik özellikli termoplastikler olarak yaygın kullanıma sahiptirler. Yine kan koagülasyon kaskatının başlamasında önemli rol oynayan protein absorbsiyonun tıpta uygulama alanı bulun birçok materyale göre düşük olması kan uyumluluğu açısından çok önemli bir avantajdır. Yapılan araştırmalarda Amerika'daki poliüretan temelli medikal marketin yaklaşık 10 milyon doları bulduğu rapor edilmiştir. Biyomedikal alanda yoğun kullanımları poliüretan yapıların biyouyumluluğundan kaynaklanmaktadır ve bu alanda polimerlerin biyouyumluluğunu değerlendirmek için çeşitli parametreler öne sürülmüştür. Bu parametreler insan sağlığı açından çok önemlidir. Bu parametreler deri tahrişi, kan uyumluluğu, hücre toksititesi, histolojik doku değerlendirmesi ve polimerik malzemenin kanserojen olup olmadığının belirlenmesidir. Ayrıca biyobozunurluk be bozunma ürünlerininde toksisitesinin belirlenmesi oldukça

önemlidir. Bu testlerin herhangi birinin olumsuz olması vücudun biyomalzemeyi reddetmesine ya da vücutta oluşabilecek toksik yanıtlara yol açar. Poliüretan sentezindeki morfolojik çeşitlilik yapıdaki poliollerin değiştirilmesi ya da modifikasyonu ile sağlanmakta ve bu sayede poliüretan yapıların biyouyumlulukları arttırılabilmektedir. Özellikle doğal poliollerin monomer olarak kullanımı bu amaç için önemli bir yöntemdir.

Poliüretanlar yüksek kan ve doku uyumluluğu gösteren polimerler olarak bilinmekte ve medikal alanda kullanılan sentetik polimerler arasında ön sıralarda yer almaktadır. Medikal saflıkta elde edilebilmeleri, ayarlanabilir fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmaları ve biyolojik ortama uyumlarının kolayca sağlanması poliüretanların biyomedikal amaçlı kullanımlarını arttırmıştır. Sonuç olarakbiyomedikal alanda poliüretanlar, yapay kalp kapakçığı, Kateter, kan hortumları, kısa ömürlü implantlar, ilaç salım sistemleri, hastane yatağı ve yara örtü malzemesi olarak kullanılabilirler.

2.4. Poliüretanların Analiz Yöntemleri

Poliüretanlar yapısal olarak oldukça fazla çeşit ve özelliğe sahip polimerlerdir. Bu nedenle tek bir analiz tekniği ile analiz edilmeleri oldukça güçtür. Pek çok analiz tekniğinin bir arada kullanılması ile yapısal olarak karakterize edilebilirler. Yapısal kararkterizasyonları esnasında en önemli parametre polimerik yapının çözünürlüğüdür. Eğer poliüretan yapısı organik çözücülerde çözünüyor ise yapısal karakterizasyon NMR, FTIR ve GPC tekniklerinin bir arada kullanılması ile gerçekleştirilir. Eğer poliüretan yapısı çözünmez ve çağraz bağlı bir ağ yapısı arzediyorsa FTIR, elementel analiz ve Gözenek boyut analiz yöntemleri ile karakterize edilebilirler.

Poliüretanların yapısal esneklik, termal kararlılık, yoğunluk, yanmazlık gibi fiziksel özelliklerinin tespitinde ise pek çok instrümental analiz tekniği bir arada kullanılmaktadır. Özellikle yeni ve güçlü analiz yöntemlerinin çıkması ile poliüretan yapılarının doğru olarak çözümlenmesi mümkün olmaktadır. Poliüretan yapılarının analizinde kullanılalan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar Tablo 2.3’de özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Poliüretanların yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Yapısal analiz	NMR, FT-IR, elementel analiz, ATR-FTIR, Raman
Termal özelliklerin belirlenmesi	DTA, TGA, TMA, DSC, TGA-MS, CONE kalorimetre
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, AFM, STM, BET, XPS, DLS, SLS
Fiziksel özelliğinin belirlenmesi	GPC, UV, DSC, viskozimetre, DMA
Mekanik özelliklerin belirlenmesi	TMA, DMA, Reometre

Poliüretan yapılarının analizinde kullanılan enstrümantel analiz yöntemlerine bakacak olusak Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) oldukça önemli bir yer tutar. Klasik yapısal analizde en çok başvurulan tekniklerden bir taneside FTIR analizidir. Bu teknikte madde ile ışık etkileşim süreci temel olarak kullanılmaktadır. Analizi yapılan moleküller üzerine elektromanyetik ışımanın infrared bölgesine ait belirli bir dalga boyunda bir ışıma düşürüldüğü zaman molekülde melirli yapısal değişimler meydana gelir. Molekülün titreşim, dönme ve elektronik düzeylerinde bazı geçişler söz konusu olmaktadır. Bu geçişlerden özellikle titreşim ve dönme düzeyindeki geçişleri infrared spektroskopisi tekniği inceler. Titreşim ve dönme düzeyinde gerçekleşen geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Elektromanyetik spektrumun ınfrared bölgesi bu geçişler için gerekli enerjiyi taşımaktadır. FTIR spektroskopisi tekniğinde dalga sayısına karşı absopsiyonu veya geçirgenlik kaydedilerek bir spektrum alınır. Genellikle spektrum aralığı 2.5-25 μm aralığındadır. Bu aralık dalda sayısı olarak düşünüldüğünde 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu sepektrumda iki temel bölge bulunmaktadır. Bunlar molekülün kendine has soğurumlarının bulunduğu 400-1200 nm aralığı ve molekül içindeki grup ve bağlardan kaynaklanan soğurumların olduğu 1200-4000 cm^{-1} aralığıdır. 400-1200 nm aralığına parmak izi bölgesi denilir.

Analizi yapılan molaküller IR ışınını ile etkileştiklerinde molekül üzerinde iki tür moleküler titreşim hareketi gözleni. Bu titreşim hareketleri gerilme ve eğilme

titreşimleridir. Gerilme titreşmesinde molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmalar gözlenir. Molekülün bağı boyunca görülen bu uzalma ve simetrik ve asimetrik olabilir. Asimetrik gerilmeler genellikle dayha yüksek enerji gerektirir. Eğilme titreşimlerinde ise molekülde bulunan bağlar arasındaki açının değişmesi ve molekülün geometrik düzleminin bozulması gözlenir. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türlüdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır. [92]

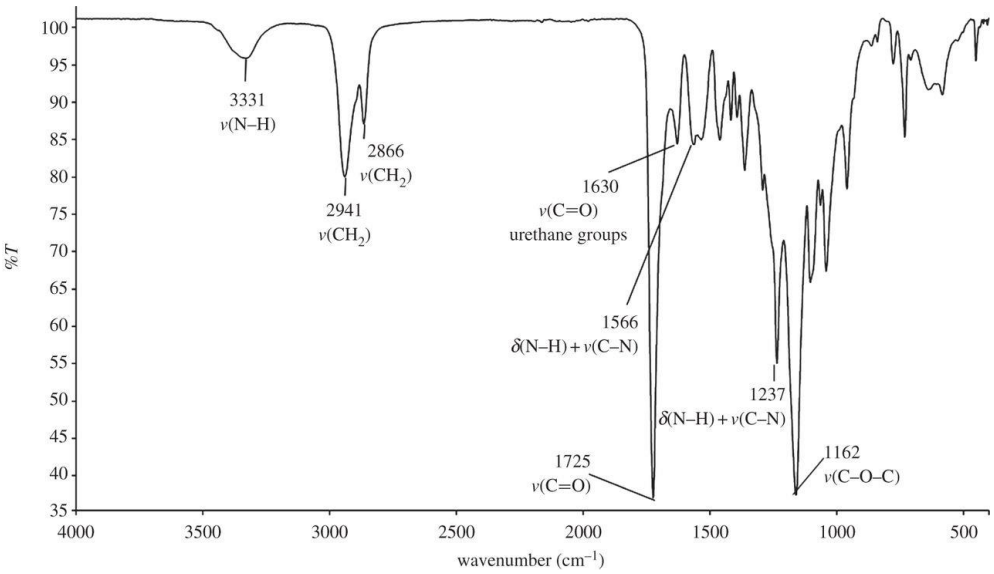
Infrared Spektroskopisi, sentezlenen ya da analizlenen moleküllerin yapısal analizinde yaygın olarak kullanılan hızlı, ekonomik ve pratik bir yöntemdir. Düşük örnek miktarları gerektiren katıi sıvı ve gaz numunalare uygulanabilen bir tekniktir. Teknikte molekülde bulunan bağ ve fonksiyonel grupların karakteristik soğunum pikleri ve bu piklerin şiddetleri islenir. Genel olarak, yapı tayini, kalitatif analiz, hidrojen bağının bulunması, atomlar arasındaki bağ açı ve uzunluklarının belirlenmesi, saflık kontrolü, Reaksiyon kinetiği takibi ve bazı fonksiyonel grupların reaksiyonlar esnesindaki konumun belirlenmesi için kullanılır.

Tablo 2.4. Poliüretan yapılarına ait temel pikler ve bu piklerin dalga sayısı değerleri

Titretim pikleri	Dalga sayısı (cm^{-1})
N-H, O-H gerilme	3520 – 3350
Alifatik C-H gerilme	2936 – 2919
C=O gerilme	1724 – 1715
C-N ve N-H gerilme	1616
NH (amit II piki)	1525 – 1550
C-O-C	1255
C-N, C-C ve C-O gerilme pikleri	1187 – 1015

Poliüretan yapılarınnın incelenmesinde FTIR ve NMR bir arada kullanılan ön önemli tekniklerdir. Eğer polimer yapısı çözünmüyorsa FTIR başvurulacak en önemli tekniktir. Poliüretan yapılarına ait temel pikler ve bu piklerin dalga sayısı değerleri Tablo 2. 4’te verilmiştir.

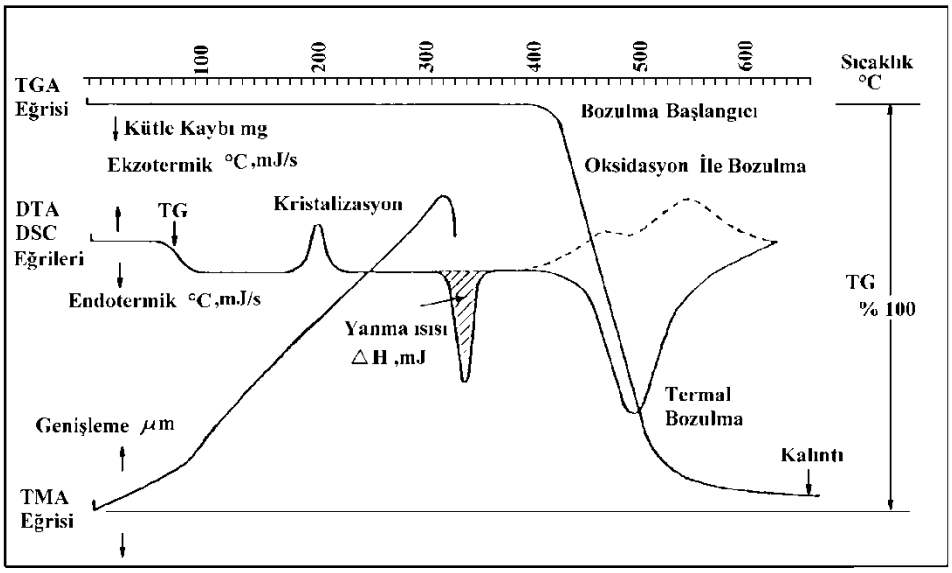
Şekil 2.19'da Poliüretan yapısı için örenek bir FTIR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda öncelikle 2220 cm^{-1}'de yapıda herhangi bir izosiyonat pikinin bulunmadığı görülmemektedir. Bu pik poliüretan sentezinde kullanılan temel monomer olan diizosiyantlardan kaynaklanır. Bu pikin sonuç ürün spektrumunda bulunması reaksiyonun tamamlanmadığı anlamına gelmektedir. Eğer sonuç ürün spektrumunda bu pik bulunmaz ise reaksiyon tamamlandığını yapıda monomer kalıntısı bulunmadığını ispatlamaktadır. Ayrıca yapıda hiç serbest izosiyonat ünitesi görülmediği için bir biyomateryal olarak kullanılabileceğini gösterir. Diğer görünen pikleri dikkate aldığımızda öncelikle 3100-3450 cm^{-1}'de geniş bir hidroksil gerilme titreşimlerinin olduğunu görmekteyiz. Geniş bant karakterindeki bir pikin bulunması polimer yüzeyindeki hidroksil grup varlığını bize ispatlamaktadır. Diğer karakteristik pik ise 2850-2955 cm^{-1}'de görülen alifatik C-H gerilme titreşimleridir. Bu pikler genel olarak alifatik monomer morfolojisi üzerinde hem de alifatik karakterli izosiyonat yapısından geldiği için oldukça belirgin şekilde görülmektedir. Poliüretan yapısının oluştuğunu ispatlayan diğer bir bulgu ise üretan bağındaki karbonil karbonil gerilme titreşimlerinin 1760 cm^{-1}'de görülmesidir. Üretan bağındaki N-H gerilme titreşimi ise 1560 cm^{-1}'de ve C-N gerilme titreşimi 1442 cm^{-1}'de oldukça belirgindir. Bu gruplar yapıda üretan bağının varlığını bize gösterir. Ayrıca C-O-C eterik grupları 1276 cm^{-1}'de belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 2.19. Poliüretan yapısı için örenek bir FTIR spektrumu görülmektedir [93].

Poliüretan yapıların temel özellikleri arasında termal özellikleri gelmektedir. Bu özelliklerin belirlenmesinde diferansiyel termal analiz (DTA), termomekanik analiz (TMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve termal iletkenlik ölçümü (TC) gelmektedir.

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişmelerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir[94].



Şekil 2.20. Farklı termal analiz teknikleri ile elde edilmiş Termal analiz termogramları.

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında yapılarında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir [94]. Bu değişimler;

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi
- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları

- Gazlar ile etkileşip tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişmelerdir.

Bu değişimler madde ısıtılırken diferansiyel termal analizör, termogravimetrik analizör, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal mekanik analizör gibi farklı cihazlar tarafından ölçülür[94].

Poliüretanların biyomedikal uygulamalarında polimerin yumuşama sıcaklığı, termal kararlılığı ve termal bozunma süreci çok daha önemlidir. Bu nedenle termal analiz bu tür uygulamalarda rutin olarak gerçekleştirilen bir tekniktir. Termal analiz ile polimerlerin termal bozulma sıcaklığı (T_d), bozulma başlangıç sıcaklığı (IDT), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bir polimerin termal kararlılığı ile yakından ilgili olan % 10' luk kütle kayıp sıcaklığı ile % kalıntı miktarı belirlenir [94].

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur[94].

a) Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
b) Bir faz değişimi söz konusu ise
c) Madde bozuluyorsa
d) Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

Bu gibi olaylarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Polimer analizlerinde özellikle termal bozulma sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile polimerlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir.

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir (Şekil 2.20). Polimerlerin termal bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz, DTA kadar çok tercih edilir. Bu teknik ile

polimerlerin belirli sıcaklıklardaki bozulma miktarları, bozulma başlangıç miktarı, % 10' kütle kayıp sıcaklığı ve % kalıntı miktarı gibi önemli bilgiler elde edilir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşıda çok duyarlıdır. Bu nedenle polimerler için çok önemli olan polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca polimer hibrit malzemelerinin direkt olarak ısı kapasitelerinin ölçülmesinde kullanılırlar[94].

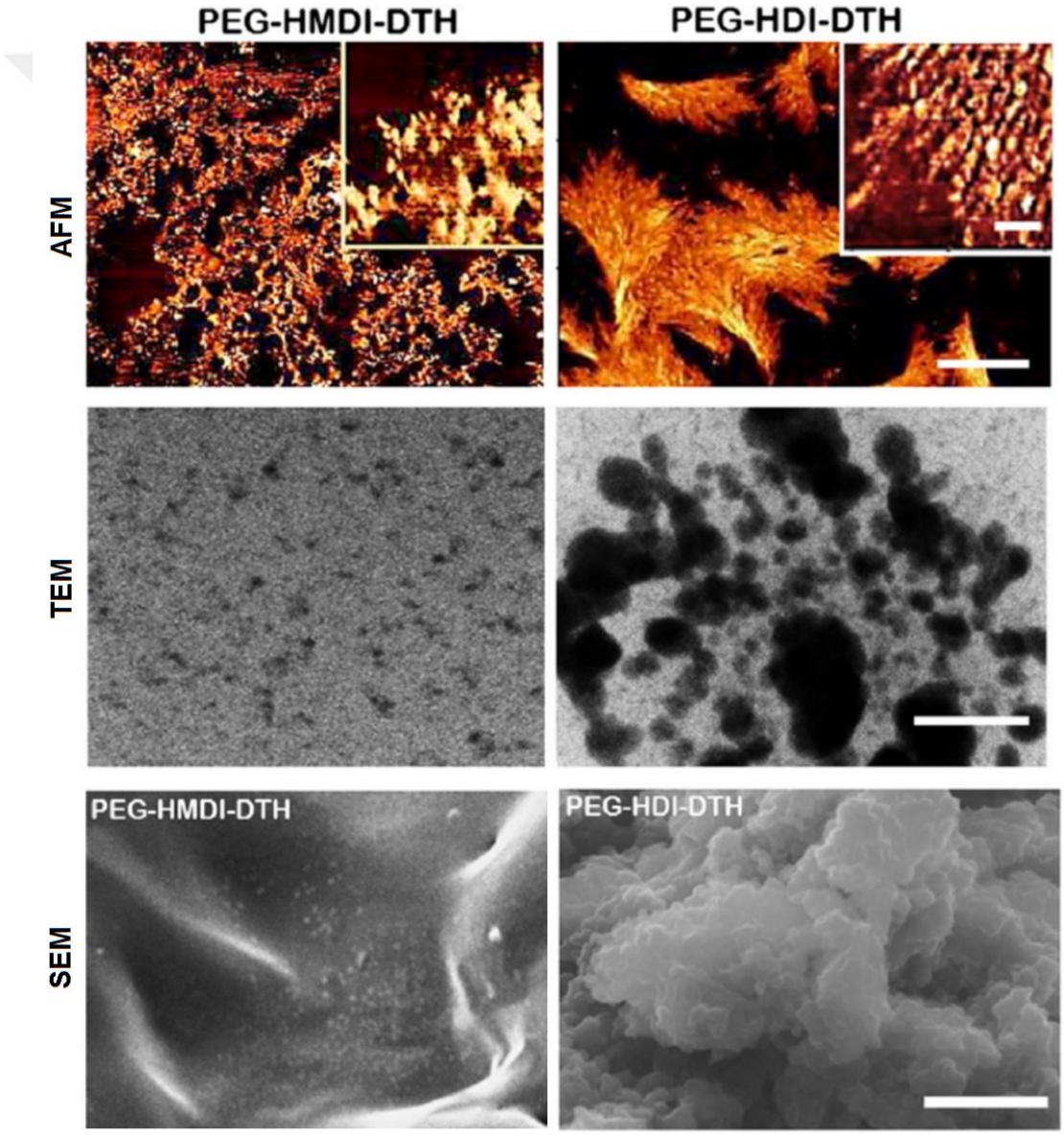
Bir poliüretan yapısının analizinde yüzey analiz tekniklerde oldukça önemlidir. Bu teknikler arasında Taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu ve diğer mikroskobik teknikler gelmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzeydeki oluşumlarını yüksek büyütmede fotoğraflamayı sağlayan cihazdır. Üzerine monteli olan EDX sistemiyle malzemelerin üzerindeki element dağılımını görmeyi sağlar. Tek seferde pek çok numune çalışabilmek mümkündür. Yaklaşık olarak 30-40 nm'ye kadar çözme kapasitesi vardır. Cihazın büyütme kapasitesine bağlı olarak yüzey görüntüsünü 150000 – 200000 civarında büyütebilir.

Cihazın temel çalışma prensibi, yoğunlaştırılmış ve odaklanmış bir elektron demetinin numune yüzeyine düşürülerek, yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler neticesinde meydana gelen etkilerin detektör tarafından algılanmışıdır. Cihazda elektron kaynağı olarak tungsten flament kullanılır. Bu flamente yaklaşık olarak 2,5 amperlik akım verilerek elektron üretimi sağlanır. Cihazın kolon bölgesindeki elektromanyetik lensler sayesinde oluşan elektron demeti yönlendirilir. Ayn zamanda bu elektronik lensler numunenin bir uçtan diğer uça elektronlar tarfından taranmasını sağlar. Elektronun malzemeyle etkileştiği bölümden geriye bir takım sinyaller yayılır. Bunlarda üç tanesi bilgi amacıyla kullanılır. Bunlar ikincil elektronlar, geri saçılım elektronları ve

karakteristik X ışınlarıdır. İkincil elektronlar topoğrafik görüntüler verirken, geri saçılım elektronları faz farkına dayalı görüntüler verir. Karakeristik X ışınları yüzeydeki element dağılımına dair bilgileri içerir. Cihaz yüksek vakum altında çalışır. Bunun nedeni; kolon bölgesindeki elektronların hava atomlarıyla etkileşimini engellemektir.

Şekil 2.21.'de kimyasal yapısı Şekil 2.17'de verilmiş olan poliüretan yapılarına ait AFM, SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir [69]. Bu görüntülerde özellikle AFM analizinde Yumuşak ve sert segmentlerin yüzey konumu ve dağılımı görülmektedir. TEM görüntüsünde sert segmentler daha koyu olarak belirgindir. SEM analizi ise polimerin yüzey morfolojisini ve pürüzlülüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 2.21. Poliüretan yapılarına ait AFM, SEM ve TEM görüntüleri [69].

2.5. Amaç

Günümüzde modern insanın çevre konusunda bilinçlenmesi ile çevre dostu polimer ve plastikler oldukça önem kazanmıştır. Özellikle bu kapsamda biyomalzemeler ve doğal plastikler çevre dostu olmaları, doğada birikim ve toksik kalıntılar bırakmaması nedeni ile oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu alanda giderek artan çalışmalar farklı özelliklerde biyoplastiklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu süreç genel olarak iki nedenden dolayı ortaya çıkmıştır. Bu nedenlerin birincisi yaygın kullanılan polimerlerin petrol menşeyli olması ve petrol kaynaklarının azalmış olması alternatif arayışlarını arttırmıştır. İkinci neden ise petrol menşeyli polimer ve plastiklerin doğada bozunurluklarının az olması ve doğada bozunmadan çevre kirliliğine neden olmasıdır. Bu nedenler dahilinde biyoplastikler ve biyoplastik menşeyli modifiye ürünler geliştirilmektedir. Biyoplastiklere olan ilginin artmasında diğer bir neden ise yaygın kullanılan polimerlere göre biyouyumluluklarının fazla olmasıdır. Bu sayede pek çok biyomedikal uygulamada güvenle kullanılabilirler. Özellikle doku destek materyali, doku iskelesi, sensör, yara örtü materyali, pach ve ilaç salım sistemleri için taşıyıcı biyobuzunur matriks olarak yaygın kaullanılmaktadırlar.

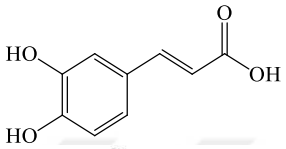
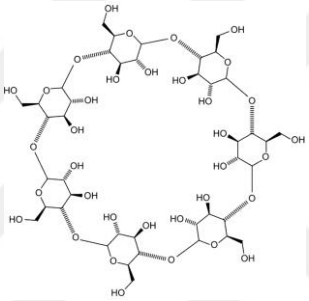
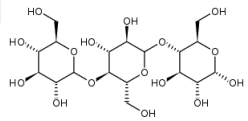
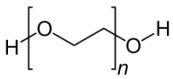
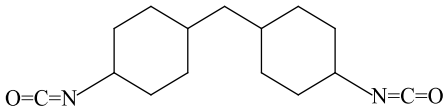
Petrolden elde edilen sentetik polimerler, plastik atık olarak doğaya terk edildiklerinde, toprakta uzun süre parçalanamadığından çevre kirliliğine ve toksik madde birikimine neden olmaktadırlar. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin üretimi önem kazanmış ve petrol kökenli polimerlerin yerini almalarına yönelik çalışmalar artmıştır. Bu çalışmanın amacı ise doğaya bırakıldığında toksik etkisi olmayan ve ilaç samını gibi pek çok medikal uygulamalarda kullanılan polimerlerin yerini alabilecek dekstrin temelli biyouyumlu polimerlerin sentezi ve karakterizasyonudur. Çalışma kapsamında günümüz teknolojisinde kullanılan pek çok polimerin yerini alabilecek yapıda dekstrin temelli biyoplastikler sentezlenecektir. Bu plastikler petrol menşeyli plastiklerin mekanik ve kimyasal kararlılıklarından taviz vermeden sensör, doku destek materyali ve yara örtü materyali gibi uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilecektir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliüretan sentezinde kullanılan poliol ve alifatik diizosiyanat bileşiği Tablo 3.1. ’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sentez çalışmasında kullanılan bileşikler

Malzeme	Yapı
Kafeik asit	
β-siklodekstrin	
Dekstrin	
Polietilen glikol(200)	
4,4’-diizosiyanodisiklohekzilmetan, (1,1-metilenbis(4-izosiyanatosikloheksan))	

Analiz aşamasında kullanılan kimyasallar; THF, DMF, Merck’ den, DMF, trietilen amin, dopamin, askorbik asit, ürik asit, siproflaksasin, Sigma-Aldrich’ ten temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen poliüretan polimerlerin karakterizasyonunda Infrared Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Elementel Analiz (CHNS Analizi), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik Analizör (TGA)/Diferansiyel Termal Analizör (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve cihazları kullanılmıştır.

3.3. Poliüretan Yapıların Sentezi

Tablo 3.2. Çalışma kapsamında sentezlenen poliüretanlar ve monomer oranları.

Poliüretan yapı	İzosiyanat	β-siklodekstrin	Dekstrin	PEG(200)	CA
PU-200-βCD1	100	1	-	99	-
PU-200-βCD3	100	3	-	97	-
PU-200-βCD5	100	5	-	95	-
PU-200-βCD10	100	10	-	90	-
PU-200-CA-βCD1	100	1	-	94	5
PU-200-CA-βCD3	100	3	-	92	5
PU-200-CA-βCD5	100	5	-	90	5
PU-200-CA-βCD10	100	10	-	85	5
PU-200-D1	100	-	1	99	-
PU-200-D3	100	-	3	97	-
PU-200-D5	100	-	5	95	-
PU-200-D10	100	-	10	90	-
PU-200-CA-D1	100	-	1	94	5
PU-200-CA-D3	100	-	3	92	5
PU-200-CA-D5	100	-	5	90	5
PU-200-CA-D10	100	-	10	85	5

Poliüretan yapıların sentezi çözelti polimerizasyon tekniği ile poliol kaynağı olarak kafeik asit(CA), dekstrin, betasiklodekstrin ve poli(etilen glikol)'ün (PEG200), 4,4'-diizosiyanodisiklohekzilmetan ile oluşturduğu reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.2). Poliüretan yapılar betasiklodekstrin:PEG, betasiklodekstrin:CA:PEG, dekstrin:PEG, dekstrin:CA:PEG polifenol:PEG olacak şekilde hazırlanan karışım ile eş molar olacak şekilde diizosiyanatın çözelti ortamında (THF THF ve/veya DMF) 24 saat 90°C' de refluks edilmesiyle sentezlenmiştir. Reaksiyon izosiyanatlara karakteristik bir pik olan 2270 cm^{-1} frekansındaki serbest izosiyanat pikini yol olması ile tamamlanmış ve polimerler vakum altında çözgenlerinden uzaklaştırılmıştır.

3.4. Poliüretan Yapıların Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin Karakterizasyonu

Poliol kaynağı olarak şeker yapılarının kullanılmasıyla elde edilen polimerlerin yapısal özellikleri FTIR, elementel analiz kullanılarak tanımlanmıştır. Ayrıca elde edilen polimerlere ait yüzey yapıları SEM analiz teknikleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen poliüretanların FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 283 FTIR spektrometre cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Polimerizasyon takibi sırasında izosiyanatlara ait karakteristik bir pik olan 2270 cm^{-1} frekansındaki serbest izosiyanat pikinin değişimi dikkate alınmıştır. Ayrıca poliüretan yapıların elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde LECO 96-CNOS cihazının kullanılmasıyla gerçekleştirilerek element yüzdeleri tayin edilmiştir.

3.5. Poliüretan Yapıların Termal Karakterizasyonu

Poliüretan yapıların termal karakterizasyonu termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör cihazı kullanılarak sıcaklık-%kütle kaybı eğrisinden %10'luk kütle kaybı değerleri ve 800°C'de kalıntı değerleri (numune miktarı: 10 mg, ısıtma hızı: hava atmosferinde 10°C/dak.), Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör cihazı ile polimerlerin bozulma sıcaklık başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklığı (numune miktarı: 10 mg, ısıtma hızı: hava atmosferinde 10°C/dak. referans madde:α-Al_2O_3) ve Shimadzu 60 Diferansiyel

Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılarak polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıkları (numune miktarı: 5 mg, ısıtma hızı: azot atmosferinde 5°C/dak. referans madde:α-Al_2O_3) saptanmıştır.

3.6. Poliüretan Yapıların Biyomedikal Uygulamaları

Farklı komposizyonlarda hazırlanan poliüretan yapıların yapısal ve termal karakterizasyon çalışmalarının ardından polimerlerin özellikleri değerlendirilerek çalışmanın ikinci aşamasında istenilen esnekliğe, uygulanabilirliğe, transparan yüzeye bağlı olarak sentezlenen poliüretanların farklı uygulamalarda kullanımı araştırılmıştır.

3.6.1. β-Siklodekstrin temelli polimerlerin dopamin sensör uygulaması.

Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm voltametrik ölçümler, BAS 100W (Bionalytical Systems, Inc.) elektrokimyasal analizör ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal Analizör, üç elektrotlu ölçüm hücresine sahip olup, analizi gerçekleştirilen çözeltinin karıştırılmasına ve analiz hücreden İnert gaz geçirilmesine imkân tanımaktadır. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistem dahilinde referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrodu (BAS, MF-2063), çalışma elektrodu olarak çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen β-siklodekstrin temelli poliüratanlar ile modifiye edilmiş Pt (BAS, MF-2013, 2,00 mm^2) elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da platin tel elektrot kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümlerden önce ölçümlerden sonra elektrotlar temizlenmiştir. Elektrotların Temizliğinde referans elektrotlar distile su ile yıkandıktan sonra sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır. Çalışma elektrodunun temizlenmesinde, üzerine birkaç damla distile su damlatılmış alümina pastası olan kadife bir disk üzerinde elektrot "8" çizdirilecek şekilde hareket ettirilmiş ve aynı işlem elektrotların temizliğinden emin olanana kadar tekrarlanmıştır. Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin tel elektrotlar ise çıplak ateşte ısıtılarak yakılmış ve distile su ile yıkanmıştır.

3.6.2. Lineer dekstrin temelli poliüretan yapılarının transparan yüzey özelliğinin incelenmesi

Transparan yüzey etkinliğinin incelenmesi kapsamında hazırlanan poliüretan yapılarından PU-200-D ve PU-200-CA-D grublarının özelliği incelenmiştir. Bu kapsamda 25 mg, 50 mg,75 mg olacak şekilde tartılan polimerler DMF çözgen sisteminde çözünerek lam üzerine 2x2 cm olacak şekilde dökümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözgeni uzaklaştırılan poliüretan filmlerin UV –VIS spektrofotometre cihazında 200-800 nm dalga boyu aralığında geçirgenliği ölçülmüştür.

3.6.3. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının antibakteriyel etkisi

Sentezlenen poliüretan yapılar içerisinden esnekliğe, uygulanabilirliğe bağlı olarak yapısında poliol kaynağı olarak β-siklodekstrinin kullanılarak sentezlenen poliüretan yapıları, sahip olduğu β-siklodekstrin hidrofobik boşluğu nedeniyle siproflaksasin ilacının emme / desorpsiyon işlemlerini destekleyebilmektedir. Bu bağlamda tez kapsamında sentezlenen PU-200-βCD grubuna farklı oranlarda katkılanan siproflaksasin ilacının antibakteriyel etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda sentezlenen PU-200-βCD3 polimerinden 0.1 g tartılarak üzerine 1mg, 2,5 mg ve 5 mg olacak şekilde siproflaksasin içeren çözeltiden eklenmiştir. Daha sonra poliüretan diskler oluşturmak üzere karışımın çözetisi uzaklaştırılmıştır. Oluşturulan diskler saf su ile yıkama işleminin ardından UV ışık altında bir saat süresince steril edilerek antibakteriyel etkinliği incelenmek üzere muhafaza edilmiştir. Antibakteriyel test için, Nutrient Broth (50 mL) ortamında 37 ºC' de 150 rpm' de çalkalamalı inkübatörde 24 saat boyunca *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Bacillus subtilis* (ATCC 19659) bakteri türleri üretilerek sıvı bakteri kültürleri hazırlanmıştır. İnkübasyon işleminin ardından steril Nutrient Agar besiyeri ortamlarına aseptik koşullarda ayrı ayrı üçer tekrarlı olacak şekilde 100' er mikrolitre her iki bakteri türünün sıvı kültürlerden transfer edilerek L bagetle yayılmıştır. Siproflaksasin içeren ve içermeyen poliüretan diskler bakteri ekimi gerçekleştirilen Nutrient Agar plaklarının ortasına yerleştirilmiştir. Disk Difüzyon Metodu'na göre antibakteriyel etki gözlemlenmesi için plaklar 37 ºC' de statik inkübatörde 24 saat boyunca üretime alınmıştır. İnkübasyon süresinin sonunda yerleştirilen disklerin bakteriler üzerindeki

etkisi incelenerek milimetrik bir cetvel aracılığıyla inhibisyon zon çapları zon çapları kaydedilmiştir.

3.6.4. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının yüzey modfikasyonu.

Poliüretan yapılarının yüzey modifikasyonlarının gerçekleştirilebilmesi için öncelikle monomer oranları eş olmayan sentezler gerçekleştirildi. Bu sentezlerde monomer oranları NCO / OH oranı 1,1 / 1 olacak şekilde çalışıldı. Sonuç olarak yapısında izosiyanat bulunduran şeffaf poliüretan filmler hazırlandı. Daha sonra bu filmler üzerine PEG-200, PEG-400 ve PEG-800 40°C'de asetonitril içerisinde aşılandı. Sonuç olarak PEG modifiye film yüzeyleri elde edildi. Yüzeydeki değişim AFM ve FTIR teknikleri ile belirlendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma kapsamında dekstrin temelli biyouyumlu, esnek, transparan ve kolay işlenebilir özelliklerde poliüretan yapıları sentezlenmiştir. Bu tip yapılarda temel uygulama alanı yapısal esneklik ve biyouyumluluğundan dolayı biyomedikal uygulamalardır. Ana uygulama alanı düşünülerek sentezlenen polimerik yapıların yapısal karakterizasyonu FTIR, sıvı temas açısı ve farklı termal analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Yüzey özellikleri ve yüzey morfolojileri SEM analizleriyle belirlendi. Sentezlenen polimerlerin yapısal çeşitliliğine bağlı olarak dört temel grup olarak farklı biyomedikal uygulamalarda uygulanabilirlikleri tespit edildi. Bu gruplar dopamin sensörü, biyouyumlu transparan biyofilm, enzim ve bazı önemli antibakteriyel ajanların salınımını yapacak polimerik membranlardır.

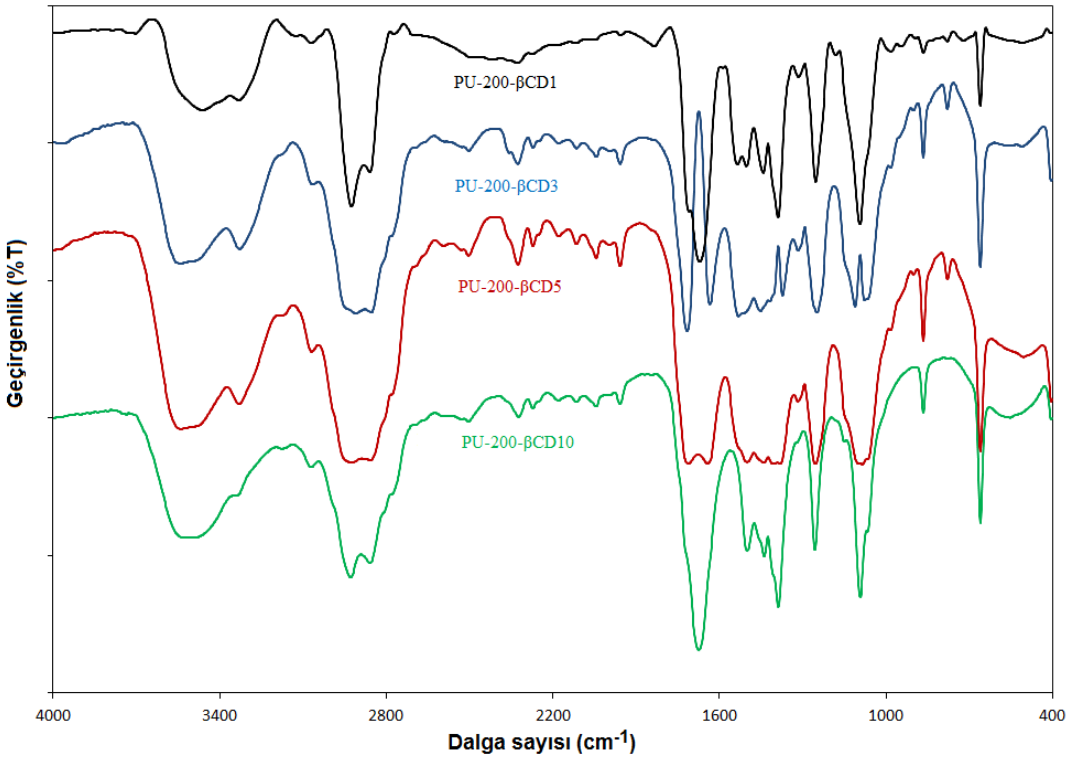
Tez kapsamında temel yumuşak segment olarak PEG200 monomerik ünitesi kullanılmıştır. Dekstrin kaynağı olarak ise beta ve lineer dekstrin tercih edilmiştir. Bu sayede dekstrin yapısının polimer özellikleri üzerine etkileri yorumlanabilmiştir. Ayrıca her iki dekstrin kaynağı kullanılan polimerik yapıda kafeik asit içerecek şekilde polimer dizayn edildi ve yapıya bu kafeik asitin etkisi de ayrıca yorumlandı.

4.1.Dekstrin Temelli Poliüretanların Yapısal Karakterizasyonları

4.1.1. β-siklodekstrin temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu

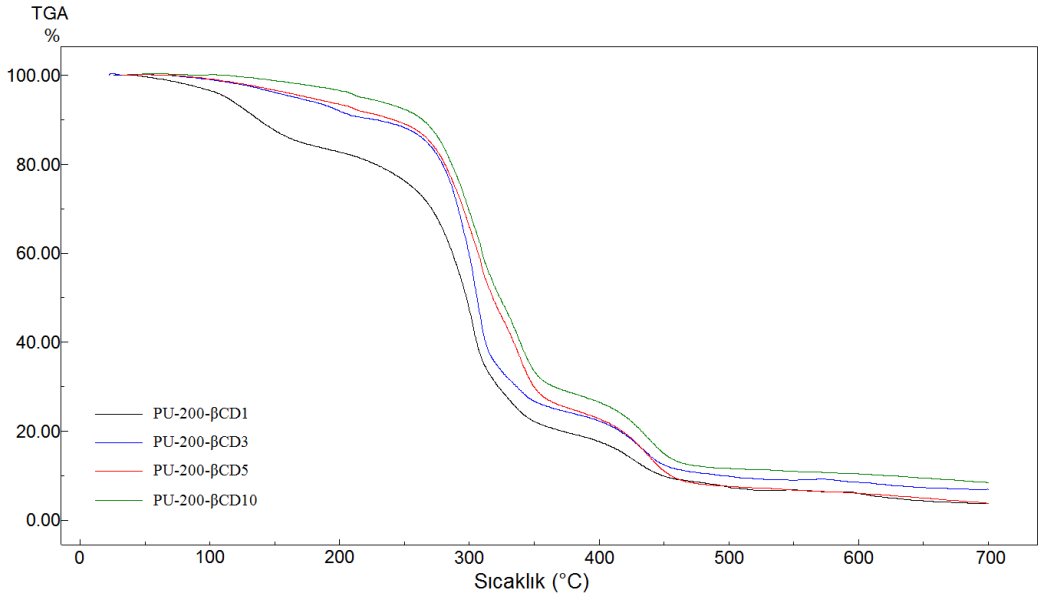
Farklı oranlarda beta siklo dekstrin ve PEG200 içeren polimerlerin yapısal karakterizasyonu elementel analiz, FTIR ve sıvı temas açısıyla gerçekleştirildi. FTIR analiz spektrumları Şekil 4,1'de verilmiştir. Şekil 4,1'deki FTIR spektrumları incelendiğinde öncelikle 2220 cm^{-1}'de yapıda herhangi bir izosiyonat pikinin bulunmadığı görülmemektedir. Bu sonuç polimerizasyonun tamamlandığını yapıda polimer kalıntısı bulunmadığını ispatlamaktadır. Ayrıca yapıda hiç serbest izosiyonat ünitesi görülmediği için bir biyomateryal olarak kullanılabileceğini gösterir. Diğer görünen pikleri dikkate aldığımızda öncelikle 3100-3450 cm^{-1}'de geniş bir hidroksil gerilme titreşimlerinin olduğunu görmekteyiz. Geniş bant karakterindeki bir pikin bulunması polimer yüzeyindeki hidroksil grup varlığını bize ispatlamaktadır. Diğer karakteristik pik ise 2850-2955 cm^{-1}'de görülen alifatik C-H gerilme titreşimleridir.

Bu pikler genel olarak hem dekstrin yapısında hem PEG ana morfolojisi üzerinde hem de alifatik karakterli izosiyonat yapısından geldiği için oldukça belirgin şekilde görülmektedir. Poliüretan yapısının oluştuğunu ispatlayan diğer bir bulgu ise üretan bağındaki karbonil karbonil gerilme titreşimlerinin 1760 cm^{-1}'de görülmesidir. Üretan bağındaki N-H gerilme titreşimi ise 1560 cm^{-1}'de ve C-N gerilme titreşimi 1442 cm^{-1}'de oldukça belirgindir. Bu gruplar yapıda üretan bağının varlığını bize gösterir. Ayrıca PEG yapısından kaynaklı C-O-C eterik grupları 1276 cm^{-1}'de belirgin olarak görülmektedir. Dekstrin yapısından kaynaklı olan temel gerilme titreşimleri 1026-1092 cm^{-1}'de belirgin ve net olarak görülmekte ve yapıya dekstrinin dahil olduğunu bize ispatlamaktadır. Saf dekstrin yapılarında görülen geniş hidrojen bağı ilgili polimerinde oldukça azalmıştır. Bu sonuç ise dekstrinin hidroksil üzerinde bağlandığını ispatlamaktadır. Literatüre göre dekstrin yapılarında 764-576 cm^{-1}'de karakteristik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu piklerin polimerlerimize ait spektrumlarda görülmesi de dekstrinlerin polimer yapısına dahil olduğunu göstermektedir.

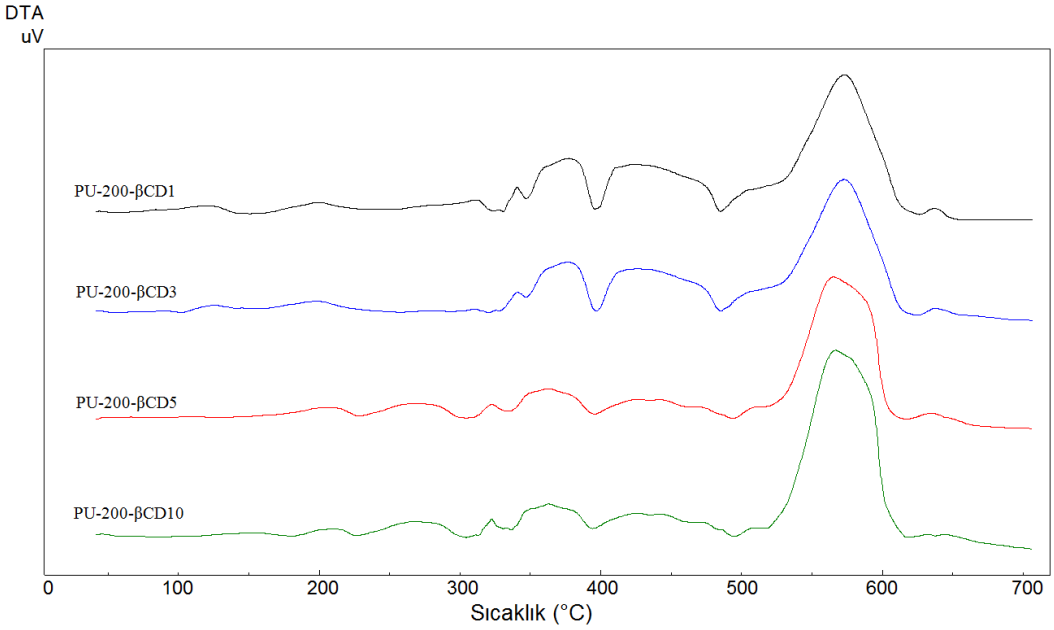


Şekil 4.1. β-siklodekstrin temelli poliüretanların FTIR spektrumları.

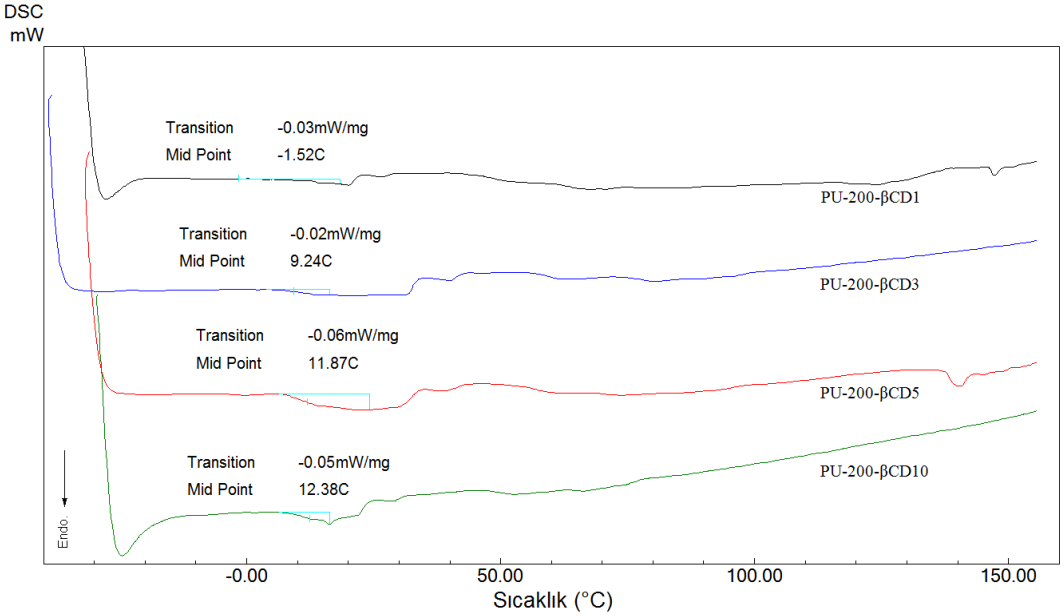
Poliol kaynağı olarak farklı oranlarda siklodekstrin kullanılarak elde edilen polimerlerde siklodekstrin oranının direkt olarak polimerin çapraz bağlanma oranına etkisi ve artan çapraz bağlanmayla beraber polimer kararlılığına olan etkisi termal analiz yöntemleriyle belirlendi. Termal analiz yöntemi olarak TGA, DTA ve DSC analizleri gerçekleştirildi. Bu analizlerde polimerlerin termal kararlılıkları ve bozunma sıcaklıkları hava atmosfer koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analizle belirlenirken polimerin yumuşama sıcaklıkları 50°C/dak ısıtma hızıyla DSC ile belirlendi. Şekil 4.2'de beta siklo dekstrine ait TGA termogramları görülmektedir. Bu termogramlarda belirgin olarak üç temel kütle kaybı bulunmaktadır. Birinci kütle kaybı 110°C de ile 300 °C arasında, ikinci kütle kaybı 300-380°C arasında ve son kütle kaybı ise 380-490°C arasında görülmekte olup artan siklodekstrin oranıyla polimer termal kararlılığının arttığını bize ispatlamaktadır. Birinci kütle kaybı polimer yapısındaki çapraz bağlanma noktalarının kırıldığını ikinci kütle kaybı yumuşak segment degredasyonunu son kütle kaybı ise polimerik yapının termooksidadif bozunmasını göstermektedir. Bu termogramlar şekil 4.3 de gösterilen DTA termogramlarıyla uyumlu olarak görülmüştür. DTA termogramlarında siklodekstrin miktarı arttıkça polimerin termal kararlılığı artar. Bozunma başlangıç sıcaklıkları daha yüksek bir değere taşınmaktadır.



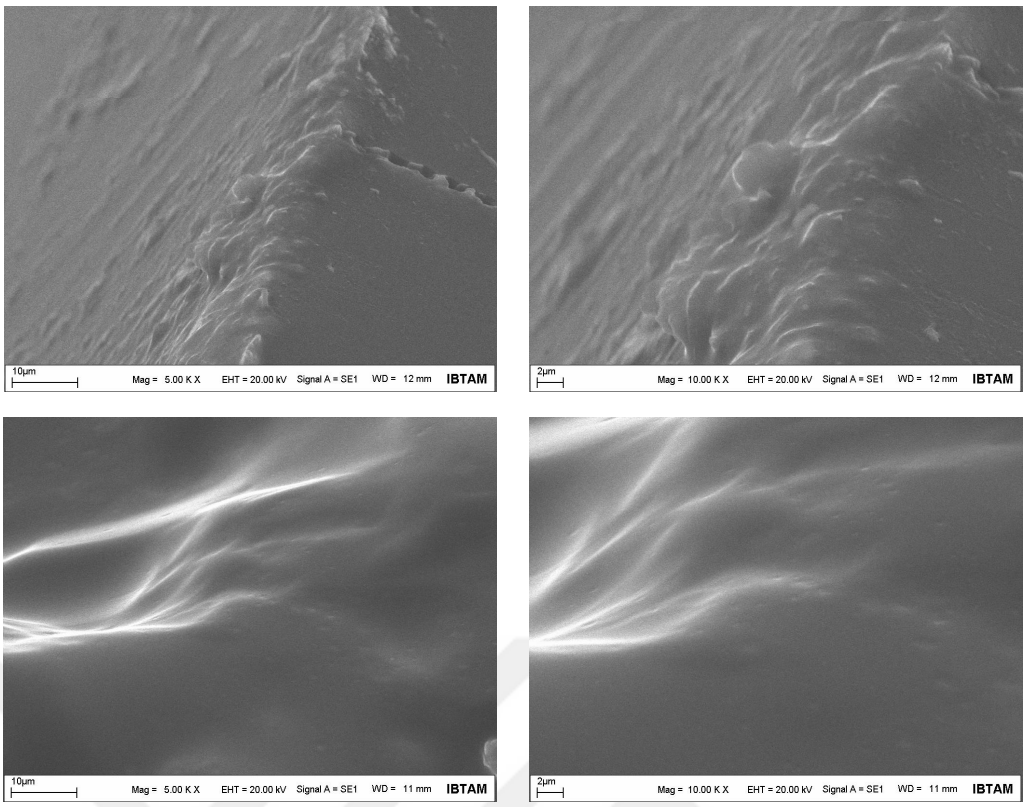
Şekil 4.2. β-siklodekstrin temelli poliüretanların TGA termogramları.



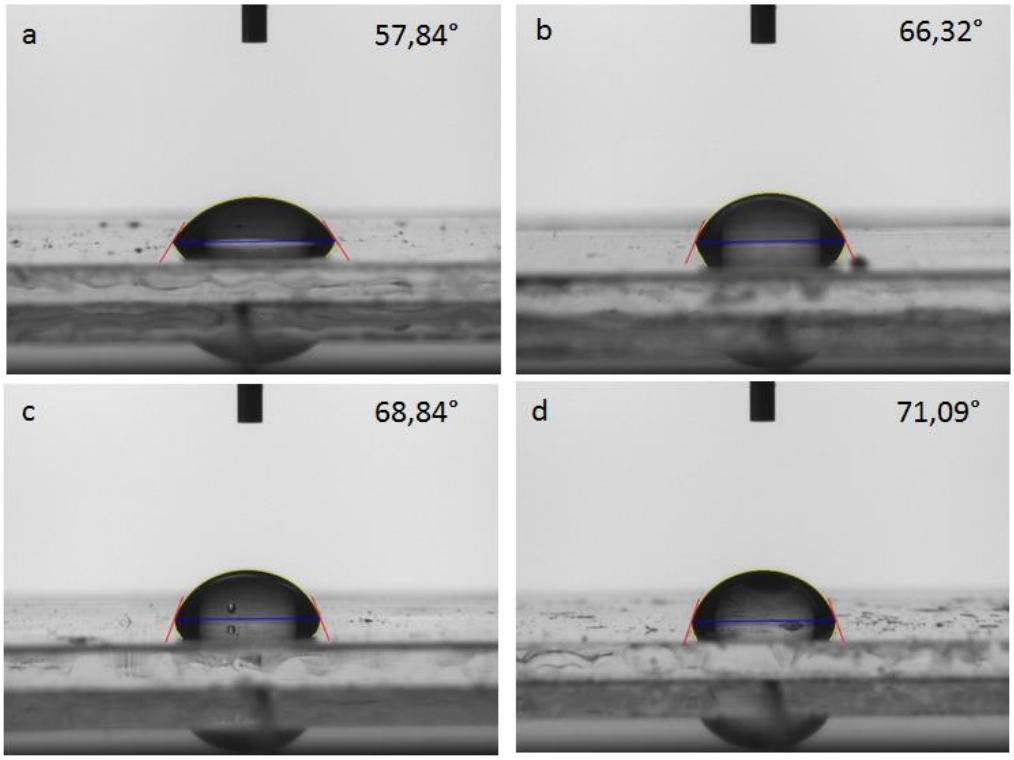
Şekil 4.3. β-siklodekstrin temelli poliüretanların DTA termogramları.



Şekil 4.4. β-siklodekstrin temelli poliüretanların DSC termogramları ve Tg değerleri.



Şekil 4.5. β-siklodekstrin temelli poliüretanların SEM görüntüleri.



Şekil 4.6. PU-200-βCD1 (a), PU-200-βCD3 (b), PU-200-βCD5 (c) ve PU-200-βCD10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları.

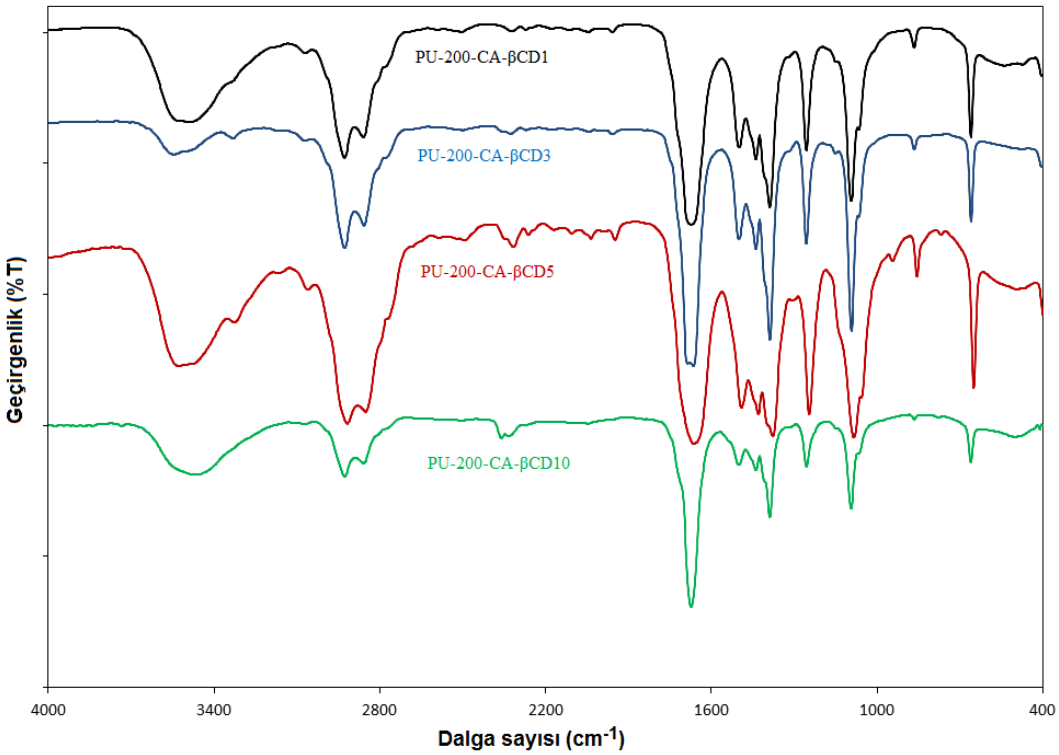
Şekil 4.4'te betasiklodekstrin yapılarına ait DSC termogramları görülmektedir. Buna göre sentezlenen polimerlerin Tg değerleri sırasıyla -1,52°C, 9,52°C, 11,87°C ve 12,38°C dir. Betasiklodekstrin miktarı arttıkça filmlerin daha yüksek bir Tg değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu da artan çapraz bağ oranıyla artan rijitideden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen β-siklodekstrin temelli poliüretanların yüzey yapıları SEM ve sıvı temas açısı yöntemleri ile belirlendi. Bu ölçümlerin sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Sem analizlerinde polimerik yüzeylerin düzgün homojen ve pürüzsüz olduğu görüldü. Sıvı temas açısı ölçümlerinde PU-200-βCD1, PU-200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 için sırası ile 57,84°, 66,32°, 68,84° ve 77,09° olarak belirlenmiştir.

4.1.2. β-siklodekstrin ile kafeik asit temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu

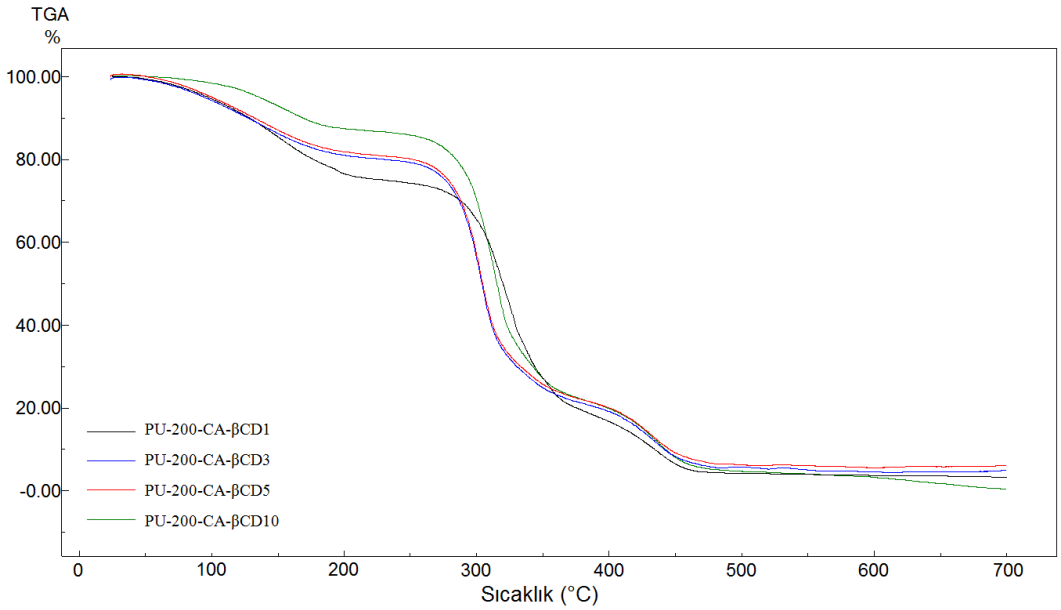
Kafeik asit önemli bir polifenol tipi olup pek çok bitkinin yapısında olan organik bir bileşiktir. Yapısında bulunan iki -OH grubu sayesinde polimerik yapıya dahil olur ve diol kaynağı olarak görev yapar. Farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) siklodekstrin içeren ve aynı zamanda kafeik asit grupları bulunduran poliüretan grupları çalışma kapsamında hazırlanmıştır. Temel kimyasal yapıları elemental analiz FTIR spektrumlarıyla doğrulanmıştır. Sonuç ürün siklodekstrin yapısından kaynaklı olarak ağ yapılı bir bileşik olmasına rağmen elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir. Polimerlerin ftır spektrumları şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu şekilde özellikle PEG lineer diizosiyanat ve dekstrin yapılarından kaynaklı olan alifatik -C-H gerilme titreşimleri dikkat çekmektedir.2810-2970 cm^{-1} aralığında $-CH_2$ gruplarından kaynaklı alifatik -C-H piklerini belirgin olarak görmekteyiz. PEG yapısından kaynaklı olan -C-O-C gerilme titreşimini 1275 cm^{-1}'de görmekteyiz. Ayrıca tüm polimer yapılarında serbest hidroksil gruplarından kaynaklı -OH gerilme titreşimlerini 3300-3600 cm^{-1}'de görmekteyiz. Üretan bağından kaynaklı olarak ise 1786 cm^{-1}'de -C=O gerilme titreşimi1580 cm^{-1}'de azot bağı hidrojen gerilme titreşimi 1444 -C-N gerilme titreşimini belirgin olarak görmekteyiz. Dekstrin yapılarına karakteristik C-H gerilme

titreşimlerini ise 1000 cm^{-1}'-1092 cm^{-1}'de görmekteyiz. Dekstrin yapısından kaynaklı761 cm^{-1}'de net bir- C-H gerilme titreşimi görilmektedir. Kafeik asit yapısından kaynaklı aromatik -C-H gerilme titreşimi 825 cm^{-1}'de yapıyı doğrulamaktadır.

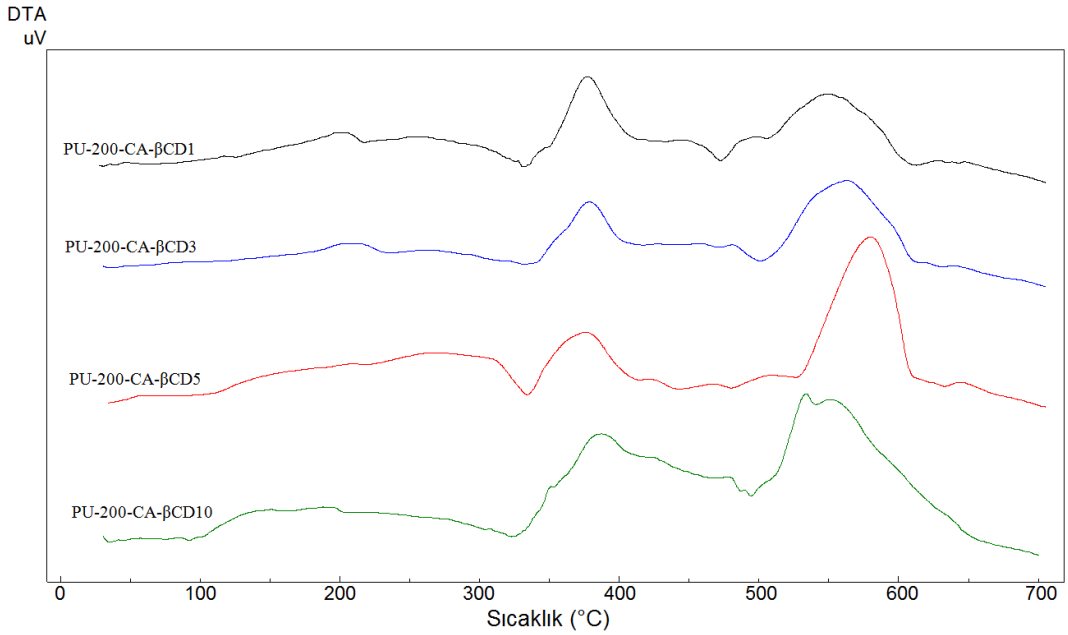


Şekil 4.7. β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların FTIR spektrumları.

Kafeik asit ve beta siklo dekstrin içeren yapıların termal özellikleri yumuşama sıcaklığı bozunma başlangıç sıcaklığı, termal stabilite ve % kalıntı miktarı belirlenecek şekilde DTA, TGA, DSC termogramlarıyla incelenmştir. Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırasıyla TGA, DTA ve DSC termogramları verilmiştir. TGA ve DTA termogramları paralellik gösterecek şekilde üç temel kütle kaybı vermektedir. Bunlar birinci kütle kaybı %10 ağ yapılı polimerik sisteminin çapraz bağlanma noktalarının kırılmasını göstermektedir. İkinci kütle kaybı yaklaşık %40 civarında olup alifatik gruplar ile eterik bağların parçalanmasını göstermektedir. Yaklaşık %45 son kütle kaybında ise aromatik üniteler, sert segmentler ve genel polimerik yapının degredasyonu görülmektedir.



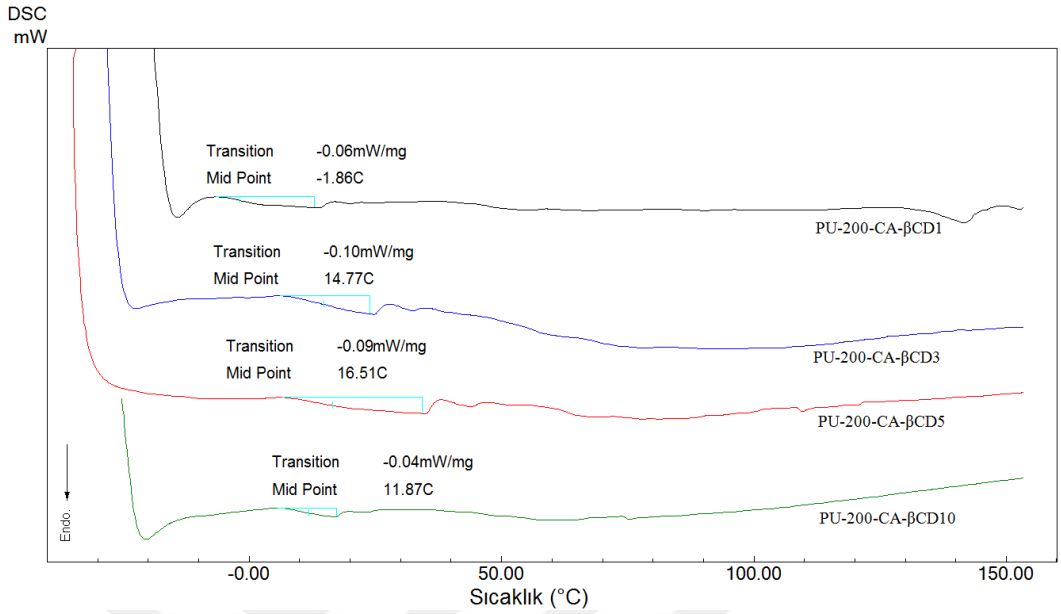
Şekil 4.8. β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların TGA termogramları.



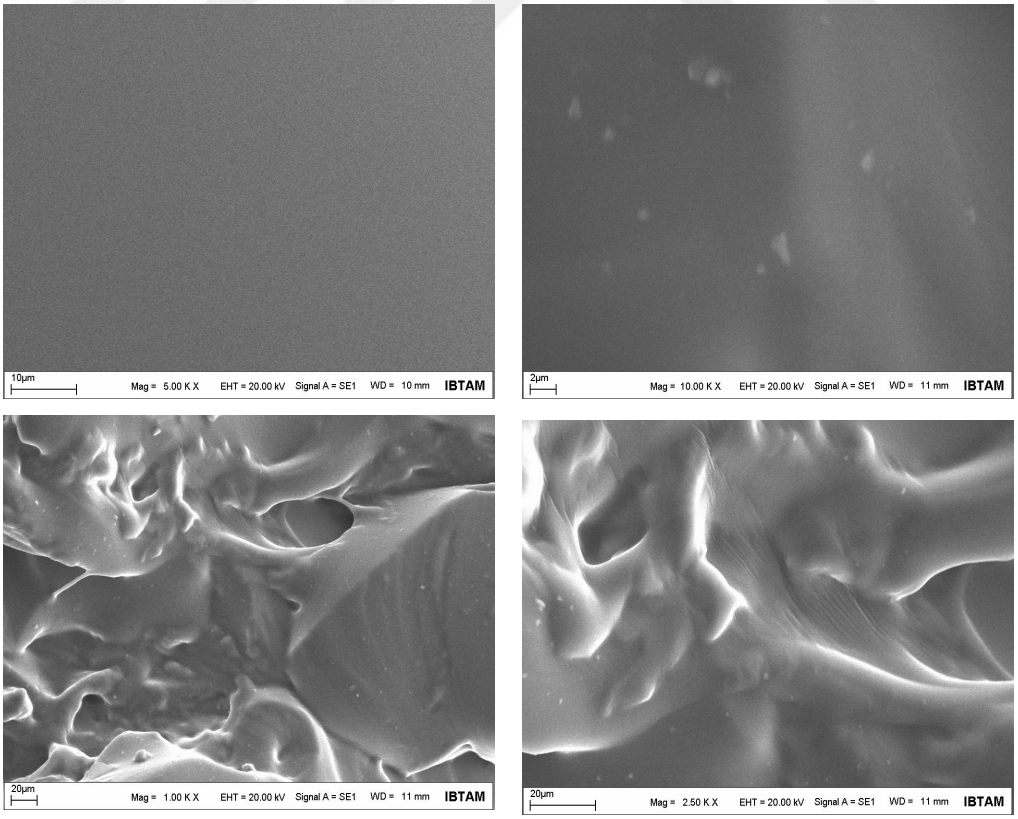
Şekil 4.9. β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DTA termogramları.

Kafeik asit ve beta siklo dekstrin içeren polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde ise Tg değerlerinde belirgin bir artış olur. Elde edilen polimerlere ait Tg değerleri %1, 3, 5 ve10 beta siklodekstrin oranına göre sırasıyla -1.86, 14.77,

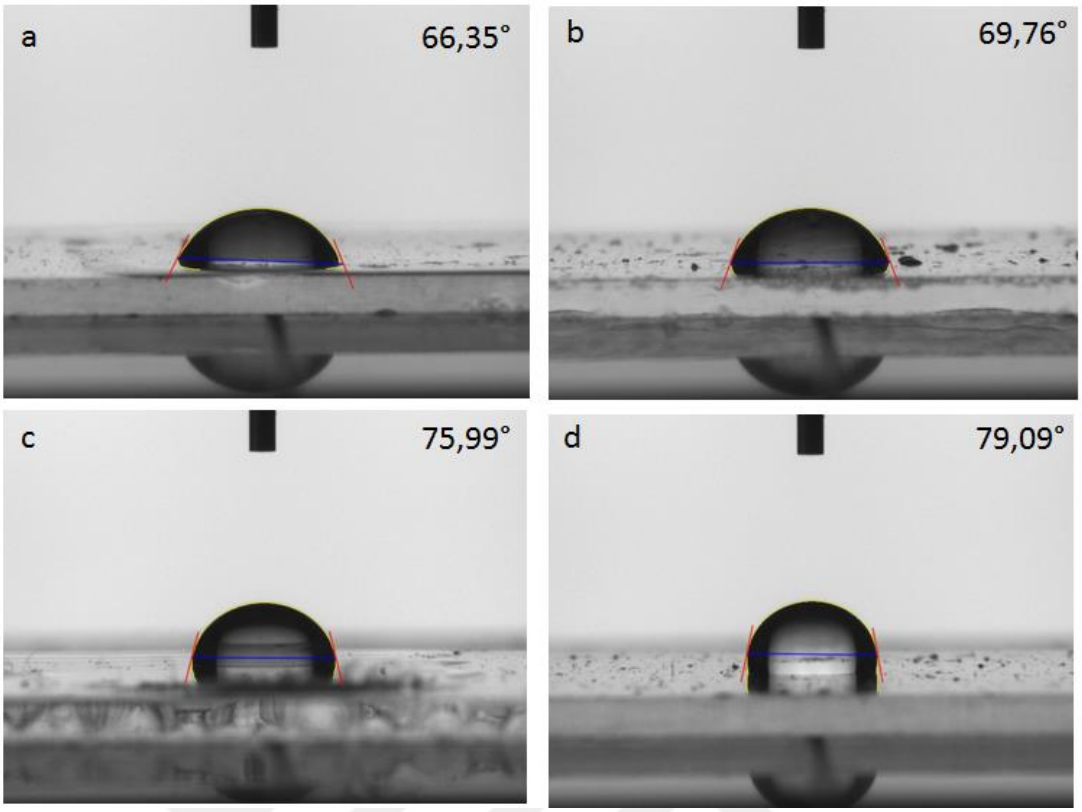
16.51 ve 11.87 °C olarak tespit edilmiştir. Bu değerdeki artış polimerik yapının rijitliğinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.10. β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DSC termogramları.



Şekil 4.11. β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların SEM görüntüleri.



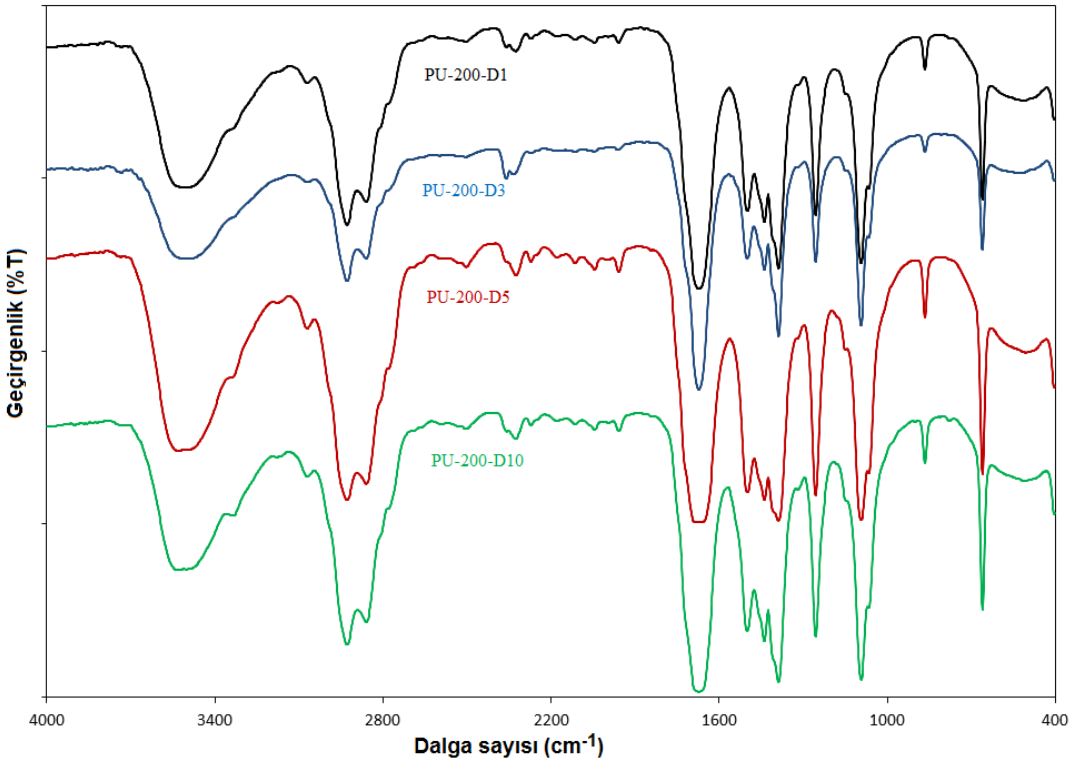
Şekil 4.12. PU-200-CA-βCD1 (a), PU-200-CA-βCD3 (b), PU-200-CA-βCD5 (c) ve PU-200-CA-βCD10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları.

β-siklodekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların SEM görüntüleri Şekil 4.11'da verilmiştir ve bu görüntülerde polimer yüzeyinin homojen ve plastiğimsi olduğu tespit edilmektedir. Elde edilen filmler düzgün ve pürüzsüsdür. Sıvı temas açısı ölçümlerinde PU-200-CA-βCD1 (a), PU-200-CA-βCD3 (b), PU-200-CA-βCD5 (c) ve PU-200-CA-βCD10 (d) için sırası ile 66,35°, 69,76°, 75,99° ve 79,09° dereceleri elde edilmiştir (Şekil 4.12). Siklodekstrin oranı arttıkça sıvı temas açısı büyümektedir.

4.1.3. Dekstrin temelli poliüretanların yapısal karakterizasyonu

Lineer dekstrin, PEG 200 ve lineer izosiyonat kullanılarak sentezlenen poliüretan yapılarının FTIR ve elementel analiz ile yapısal olarak incelenmiştir. Şekil 4.13'de ilgili poliüretanlara ait FTIR spektrumları verilmiştir. Dekstrin gruplarının

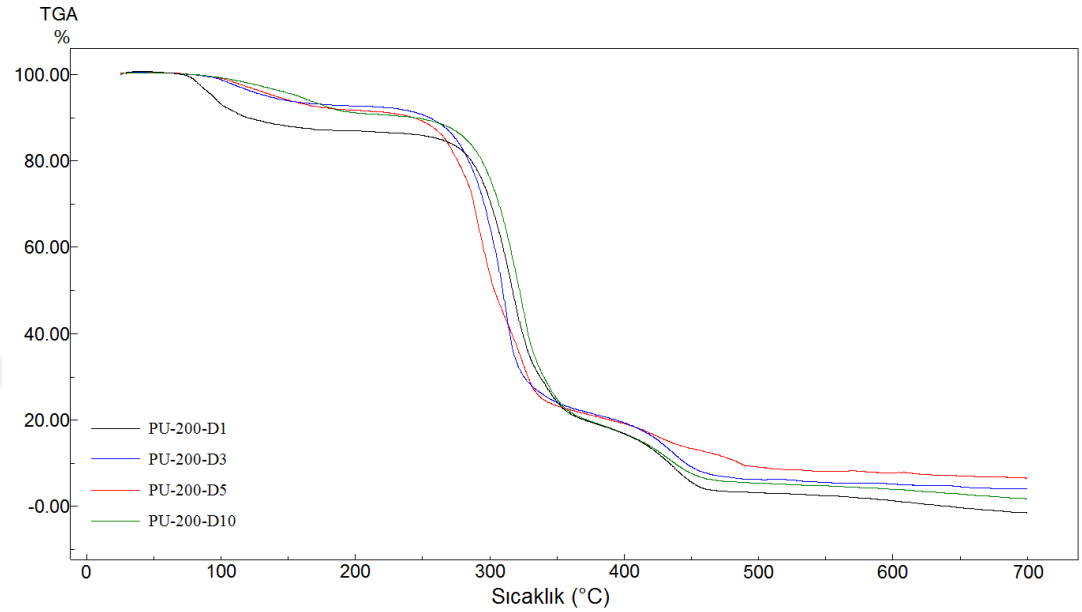
bağlanması ile oluşan poliüretan yapılarında yapısal olarak iki temel ünite ön plana çıkmaktadır. Birincisi üretan bağının oluştuğunun bağlanması ikincisi lineer dekstrin grubunun varlığının tespit edilmesidir. Öncelikle üretan bağı,1780 cm^{-1}'de karbonil piki 1582 cm^{-1}'de -N-H gerilme piki 1444 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimi olacak şekilde tüm spektrumlarda görülmektedir. Bu yapılardan dekstrin ünitesine ait 1024 cm^{-1} ve 1097 cm^{-1}'de geniş bir bant görülmektedir. Ayrıca lineer dekstrin ünitesinden kaynaklı alifatik C-H gerilme titreşimlerinin 568 cm^{-1}'de oldukça belirgin olarak görmekteyiz.şekil4.8 deki spektrumlarda ayrıca 1275 cm^{-1}'de eterik gerilme titreşimlerini ve 1750-1950 cm^{-1}'de arasında geniş bir bant olarak alifatik C-H gerilme titreşimlerini net bir şekilde görmekteyiz.



Şekil 4.13. Lineer dekstrin temelli poliüretanların FTIR spektrumları.

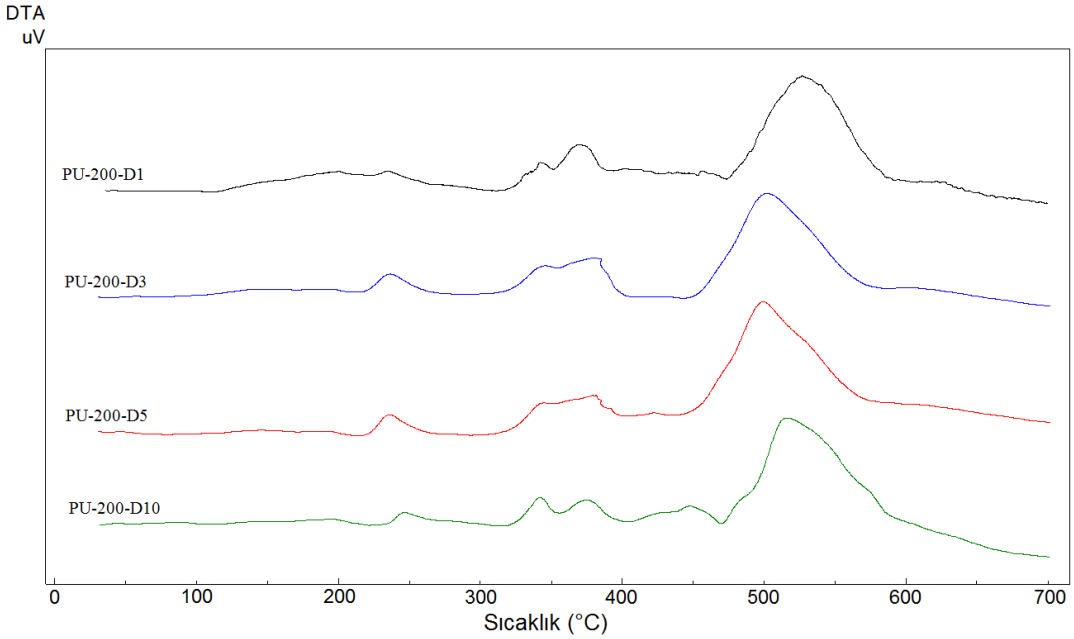
Lineer dekstrin küçük nişasta parçacıkları hidrolize uğramış olduğundan dolayı yapısında çok miktarda OH grubu vardır. Multifonksiyonel bir ol bileşiği olarak sentezlerde kullanılmıştır. Dekstrin yapısı polimer yapısına dahil olduğu sırada OH grupları azalmakta lineer PEG ve diizosiyonatlarla çapraz bağlanmaktadır. Bu çapraz bağlanmalar neticesinde poliüretan zincirlerinin birbirine yaklaşması

zorlaşmakta bu nedenle polimer evinimlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu etkiye bağlı olarak ta polimerlerin Tg ve yumuşama sıcaklıkları artmaktadır. Polimerlerin bu tip termal özelliklerdeki değişimi DTA, TGA, DSC analizleriyle incelendi.

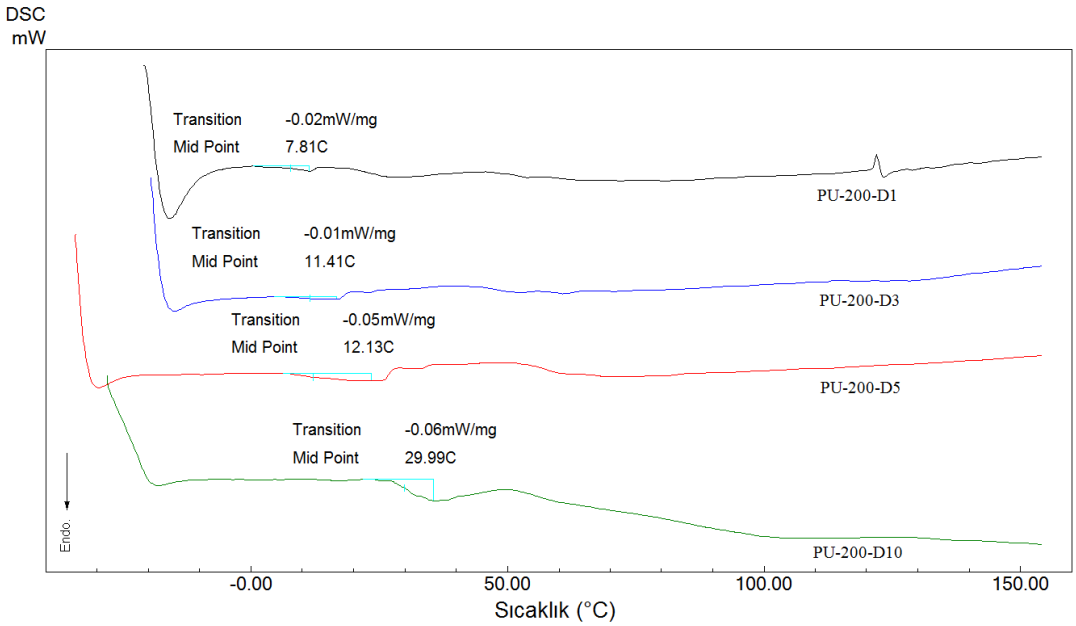


Şekil 4.14. Lineer dekstrin temelli poliüretanların TGA termogramları.

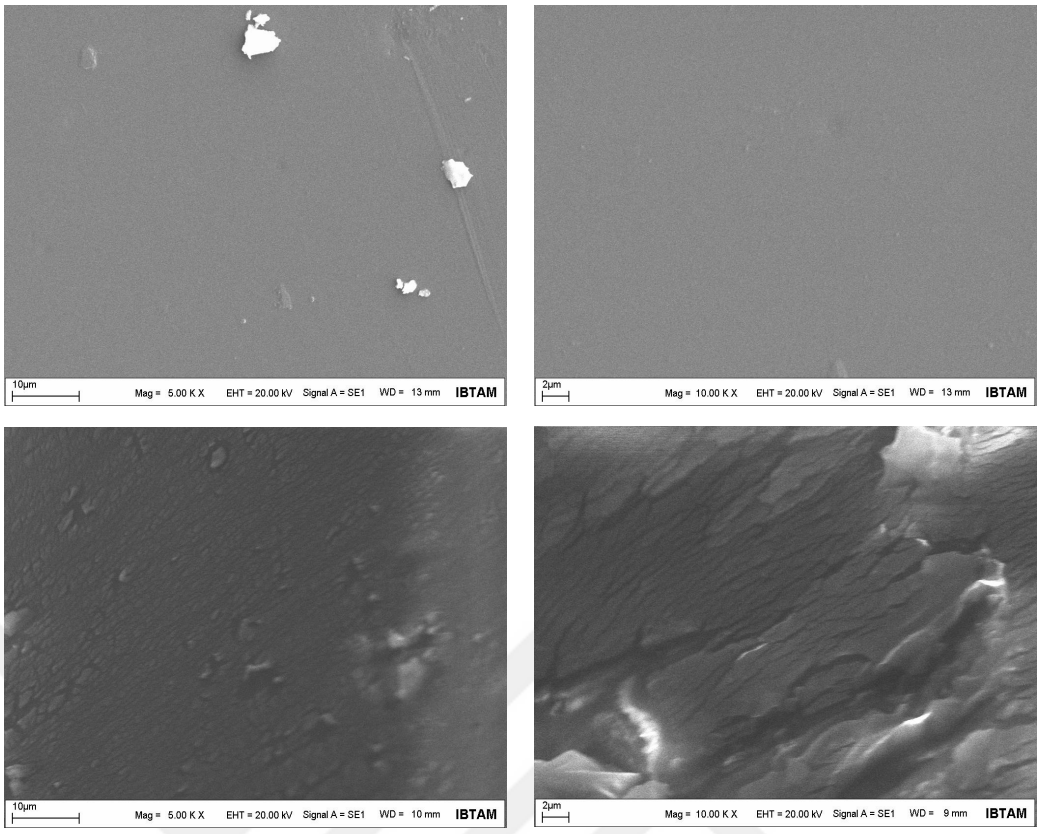
Şekil 4.4 da verilen TGA termogramında polimerik yapıdaki bağlayıcı ünitelerin bozunmasına istinaden bir ekzoterm görülmektedir. 400-500°C arasında polimer yapısındaki yumuşak segmentler degrede olmaktadır. 500°C den sonra ise sert segmentler ve polimerin termal dekompozisyonu görülmektedir. Şekil 4.15 da verilen DTA termogramları bu bulguyu doğrulayacak şekilde iki net ekzoterm görülecek şekilde tespit edilmiştir. Şekil 4.16'da dekstrin yapılarına ait DSC termogramları görülmektedir. Bu termogramlarda polimerlerin yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 7.81, 11.41, 12.13 ve 29.99 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerler oldukça düşük olduğundan polimer yapısının biyomedikal uygulamalar için kullanılabilecek yapıda olduğu görülmektedir.



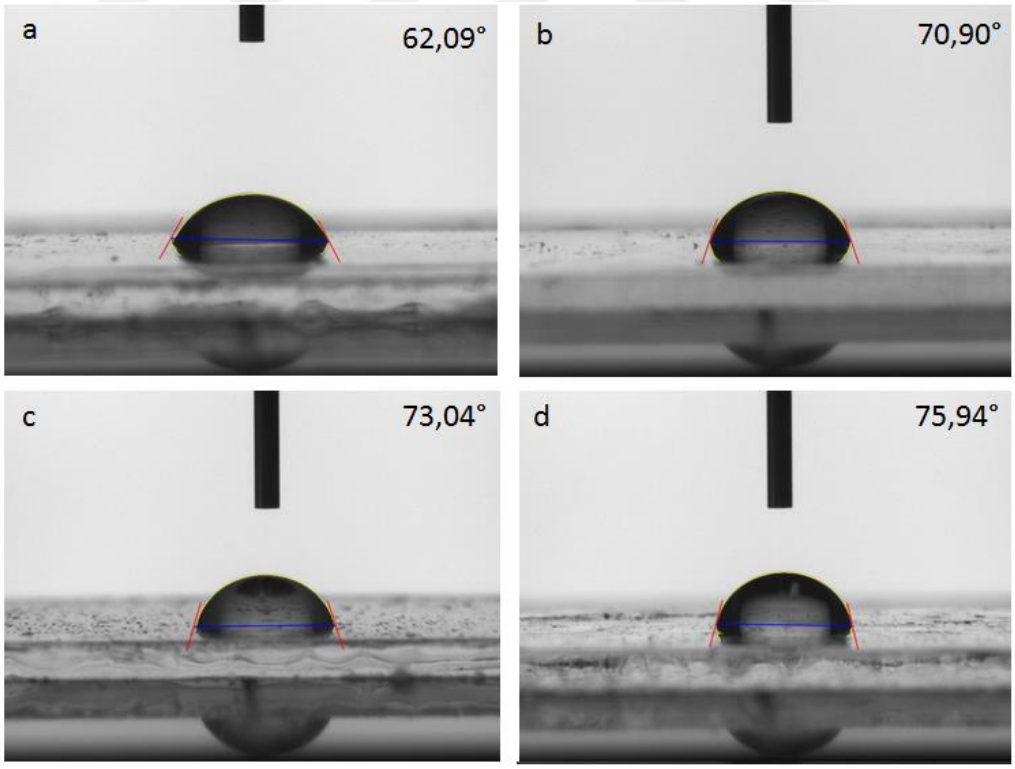
Şekil 4.15. Lineer dekstrin temelli poliüretanların DTA termogramları.



Şekil 4.16. Lineer dekstrin temelli poliüretanların DSC termogramları.



Şekil 4.17. Lineer dekstrin temelli poliüretanların SEM görüntüleri.

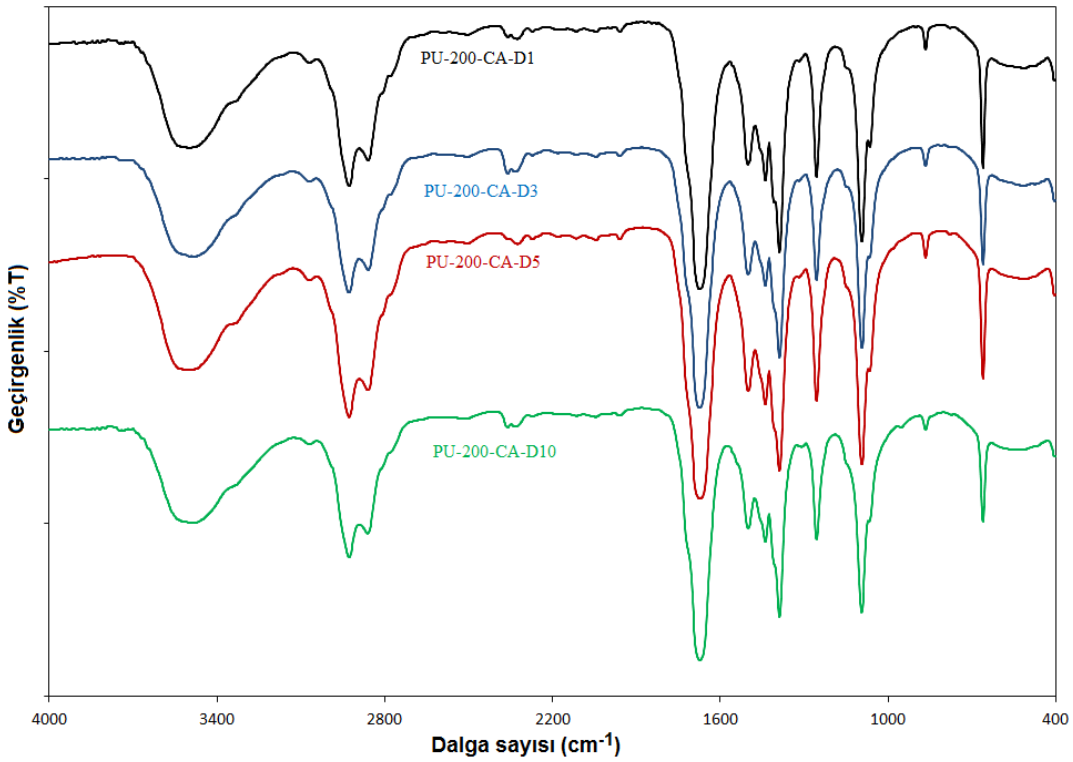


Şekil 4.18. PU-200-D1 (a), PU-200-D3 (b), PU-200-D5 (c) ve PU-200-D10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları

Sentezlenen linner dekstrin temelli poliüretanların yüzey özellikleri SEM ve sıvı temas açısı yöntemleri ile belirlendi. Bu ölçümlerin sonuçları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Sem analizlerinde polimerik yüzeylerin düzgün, homojen ve monolitik yapıda olduğu görüldü. Sıvı temas açısı ölçümlerinde PU-200-D1, PU-200-D3, PU-200-D5 ve PU-200-D10 için sırası ile 62,09°, 70,90°, 73,04° ve 75,94° olarak belirlenmiştir.

4.1.4. Lineer dekstrin ve kafeik Asit temelli polimerlerin yapısal karakterizasyonu

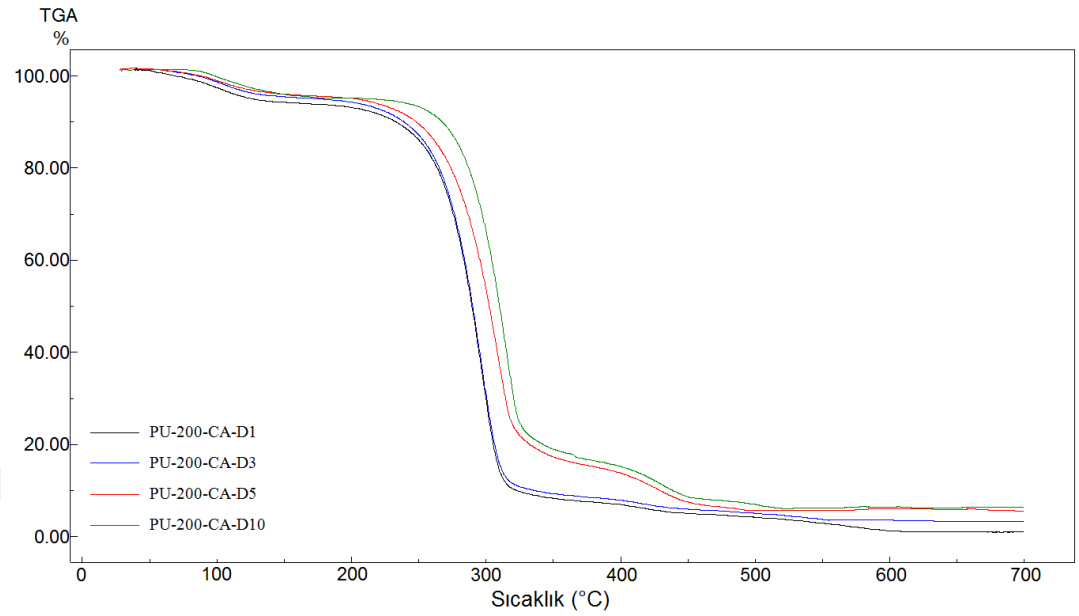
Lineer dekstrin yapısıyla elde edilen poliüretanlarda yumuşama sıcaklığı ve Tg değerleri oldukça düşük belirlenmiştir. Bu değerleri belirgin derecede artırabilmek için yapıya kafeik asit üniteleri dahil edilmiştir. Kafeik asit ve lineer dekstrin içeren FTIR spektrumu şekil 4.19'da verilmiştir. Özellikle aromatik yapılı kafeik asitin yapıya dahil olmasıyla 825 cm^{-1}'de civarında geniş bir pik görülmektedir. Kafeik asitin yapıya bağlanmasıyla kafeik asit yapısındaki karbonil grubundan kaynaklı olarak 1720 cm^{-1}'de karbonil gerilme piki genişlemiştir. Şekil 4.12 deki diğer pikler ise standart poliüretan yapılarına ait pikler olarak tespit edilmiştir. OH gruplarından kaynaklı olan gerilme titreşimi 3100-3400 cm^{-1}'de geniş bir bant olarak alifatik C-H gerilme titreşimleri 2750-2950 cm^{-1}'de aralığında ikili bir pik olarak üretan bağı karbonil gerilme titreşimi 1720 cm^{-1}'de üretan bağı N-H gerilme titreşimi 1580 cm^{-1}'de üretan bağı C-N gerilme titreşimi 1442 cm^{-1}'de belirgin olarak görülmektedir. Ayrıca alifatik C-H düzlemiçi eğilmesi 1456 cm^{-1}'de ve alifatik C-H düzlem dışı eğilme piki ise 982 cm^{-1}'de görülmektedir. Tüm bu pikler teorik değerlerle uyumlu olan elementel analizlerde düşünülerek yapının istenilen şekilde gerçekleştiğini bize ispatlar.



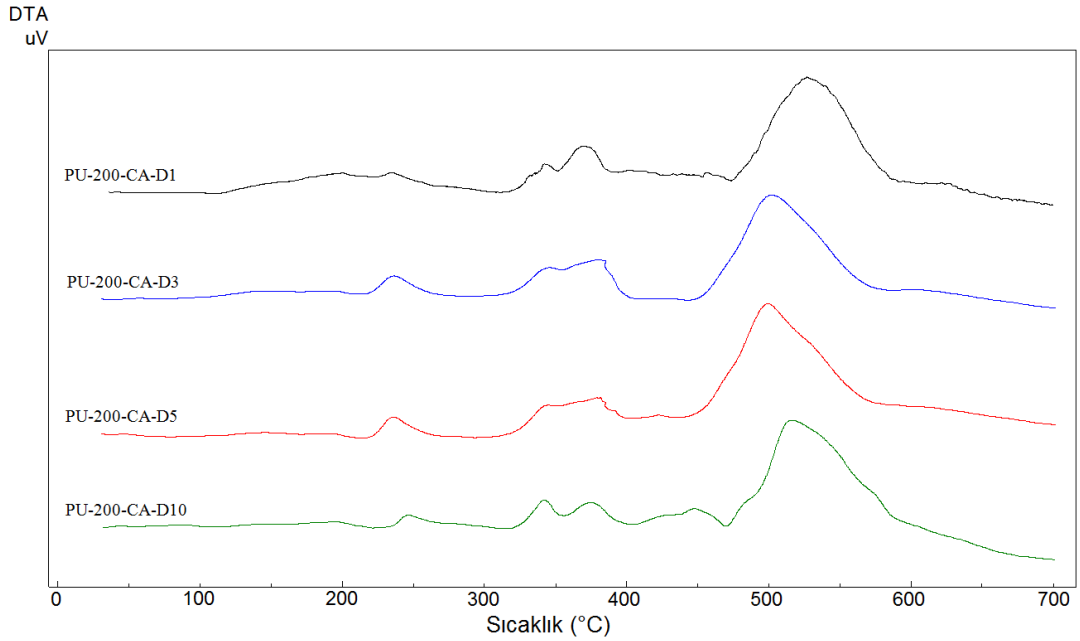
Şekil 4.19. Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların FTIR spektrumları.

Lineer dekstrin yapılarına kafeik asitin etkisi termal analiz sonuçları incelenerek tespit edilmiştir. Termal kararlılıklardaki değişim DTA, TGA, DSC termogramlarıyla incelenmiştir. Yapısal olarak incelendiğinde kafeik asit içerenler içermeyenlere göre daha rijit ayrıca renkleri sarıya yakın olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.20'deki TGA termogramında lineer dekstrin ve kafeik asit içeren polimerlere ait üç temel kütle kaybı vardır. Birinci kütle kaybı düşük sıcaklıkta gerçekleşip polimer ağ yapısının kırılmasından kaynaklanır. İkinci kütle kaybı polimer zinciri üzerindeki CH_2-CH_2-O-CH_2 gibi grupların kırılmasından kaynaklanmaktadır. Son kütle kaybı ise termooksidadif dekompozisyondur. DTA termogramları şekil 4.21 üzerinde üç temel ekzotermik bozunma piki vardır. Birincisi 150-350 °C arasında, ikincisi 350-450°C arasında üçüncü bozunma piki 450-650°C arasındadır bu değerler TGA ile uyumludur. Şekil 4.22'de görülen DSC termogramlarında ise sentezlenen PU-200-CA-D1, PU-200-CA-D3, PU-200-CA-D5 ve PU-200-CA-D10 yapılarının Tg değerlerinin -11.16, -10.13, -8.60 ve -8.91 °C olduğunu göstermektedir. Bu

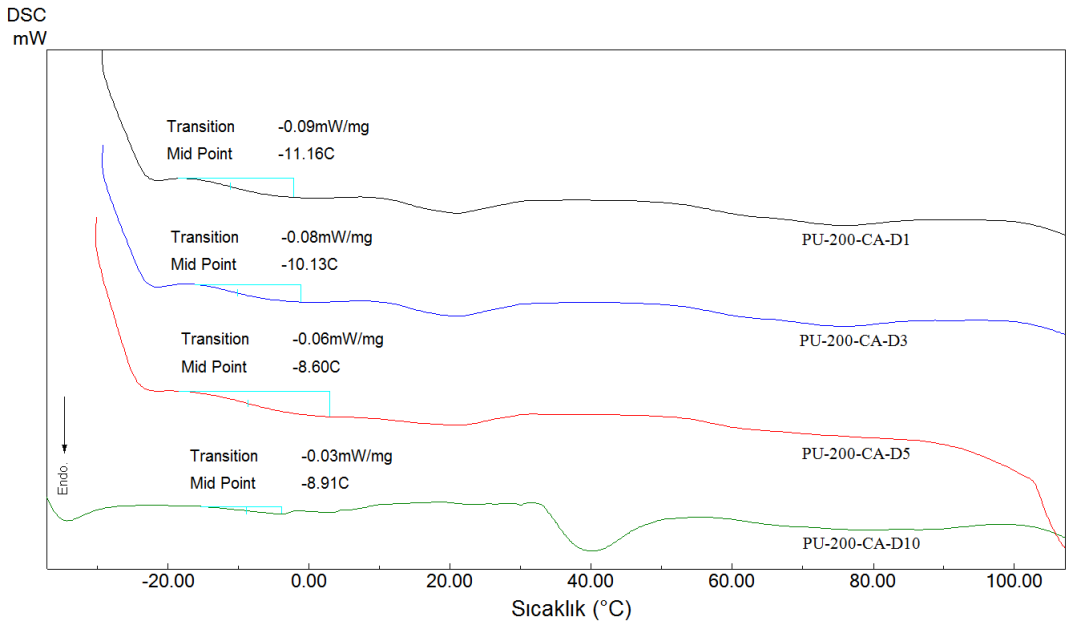
sonuçlar elde edilen polimerlerin vücut içi uygulamalarda kullanılabilir esneklikte olduğunu bize ispatlamaktadır.



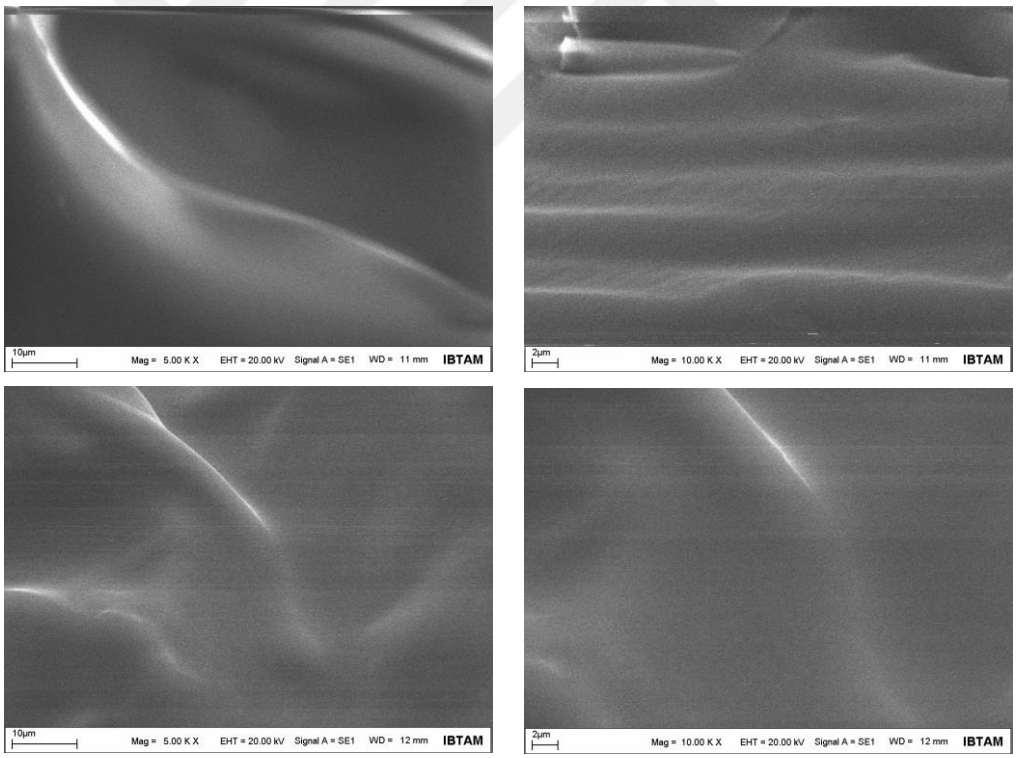
Şekil 4.20. Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların TGA termogramları.



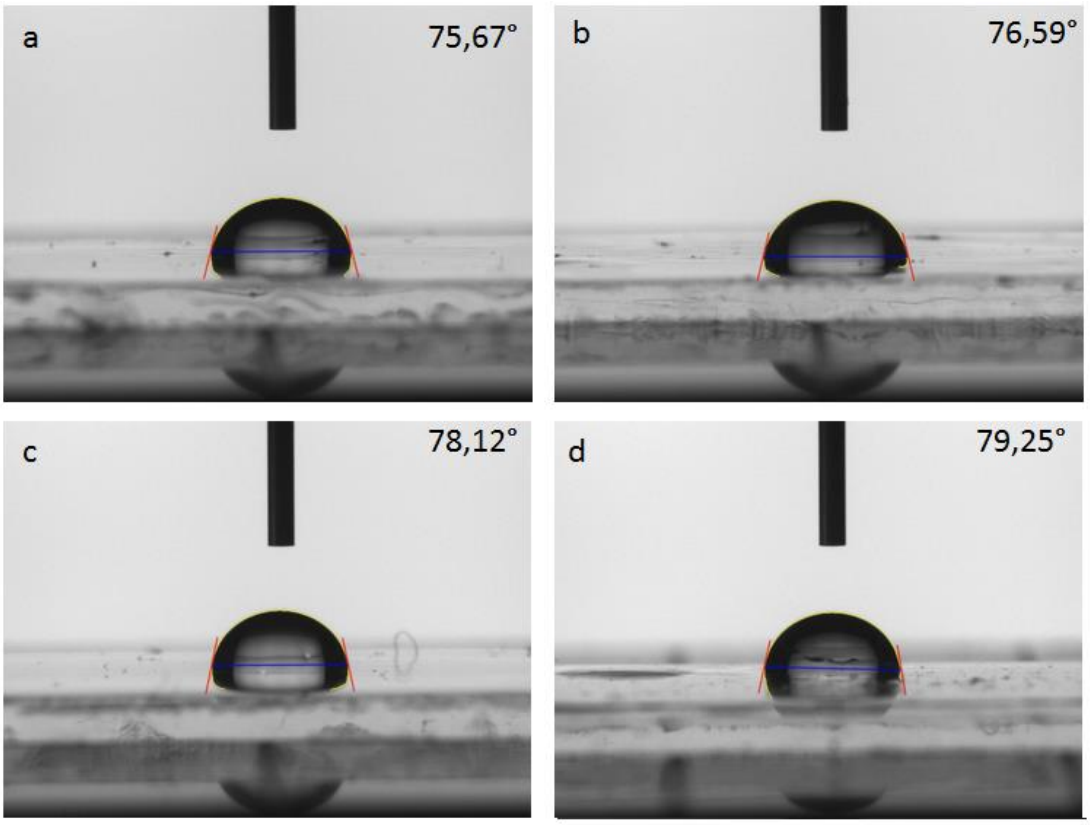
Şekil 4.21. Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DTA termogramları.



Şekil 4.22. Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların DSC termogramları.



Şekil 4.23. Lineer dekstrin ve kafeik asit temelli poliüretanların SEM görüntüleri.



Şekil 4.24. PU-200-CA-D1 (a), PU-200-CA-D3 (b), PU-200-CA-D5 (c) ve PU-200-CA-D10 (d) için sıvı temas açısı ölçüm sonuçları.

Yapısında hem linner dekstrin hemde kafeik asit içeren poliüretanların SEM görüntüleri Şekil 4.23'de verilmiştir ve bu görüntülerde polimer yüzey morfolojisinin homojen ve plastiğimsi olduğu tespit edilmektedir. Elde edilen filmler düzgün ve pürüzsüzdür. Sıvı temas açısı ölçümlerinde (Şekil 4.24) PU-200-CA-D1 (a), PU-200-CA-D3 (b), PU-200-CA-D5 (c) ve PU-200-CA-D10 (d) için sırası ile 75,67°, 76,59°, 78,12° ve 79,25° dereceleri elde edilmiştir. Siklodekstrin oranı arttıkça sıvı temas açısı değeri çok olmamakla birlikte düzgün olarak artmaktadır.

4.2. Dekstrin Temelli Poliüretanların Biyomedikal Uygulamaları

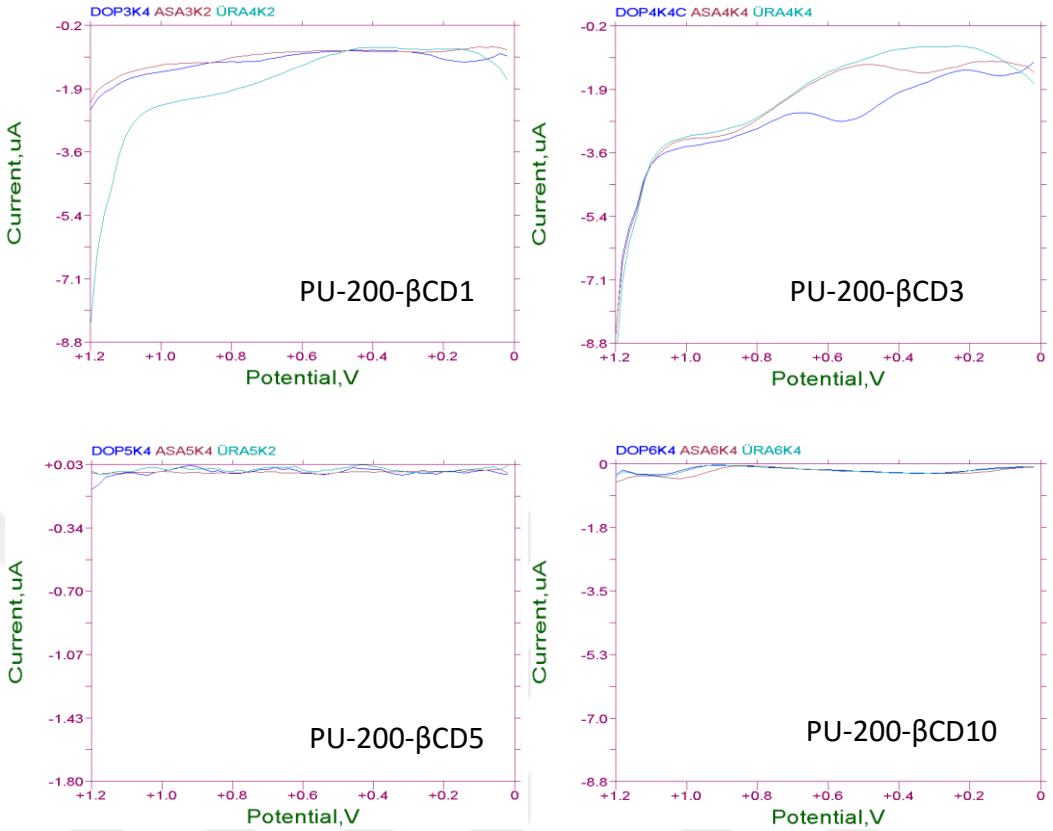
Sentezi gerçekleştirilen poliüretan yapılar, esneklik, ışık geçirgenliği, biyouyumlu monomerik ünitelerden kurulu olması ve uygun termal özelliklere sahip olması dolayısı ile biyomedikal alanda pek çok uygulamada kullanılabilecek

potansiyele sahiptir. Özellikle kontrollü ilaç salım sistemleri, biyouyumlu polimerik film ve kaplamalar, doku mühendisliği ve biyosensörler alanında uygulanabilir özelliklere sahiptirler. Çalışma kapsamında bu özelliklerden bir kaçı seçilerek elde edilen polimerlerin uygulanabilirlikleri belirlenmiştir. Özellikle sensör, biyouyumlu transpparan polimerik kaplama ve antibiyotik ilaç salım sistemi olarak kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Elde edilen yapılardan β-siklodekstrin içeren polimerlerin konuk evsahibi affinitesi taşıdığı için sensör olarak kullanılabilirlikleri belirlenmiştir. Lineer dekstrin içeren yapılarda ise geçirgenlik özelliği yüksek olduğu için biyouyumlu polimerik kaplama özellikleri belirlenmiştir. Hem β-siklodekstrin hemde kafeik asit taşıyan polimerik yapılarda ise siproflasin ilacı için salım yapabilen polimerik özellikler incelenmiştir.

4.2.1. β-Siklodekstrin temelli poliüretanların dopamin sensör uygulamaları

Elde edilen β-Siklodekstrin Temelli Poliüretanlar öncelikle üç elektrotlu amperometrik sensör sisteminde elektrot yüzey modifikasyonu için kullanıldı. Bu çalışmada platin çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı. Elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M KCl tercih edildi. Elektrot modifikasyonu olarak çalışma elektrodu yüzeyine elektroaktif ve elektroaktif olmayan interferantların eliminasyonu ve analat spesifikasyonu için poliüretan kaplamalar gerçekleştirildi. Kaplama olarak PU-200-βCD1, PU-200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 yapıları tercih edildi. Analat türü olarak önemli bir nörütransmitter olan dopamin tercih edilmiştir. Dopamin Parkinson, alzehimer ve şizofreni gibi pek çok hastalıkta önemli olan ve tespit edilmesi oldukça zor vir hormondur. Tespitinde genellikle beyin omurilik sıvısı alınarak HPLC gibi ön hazırlığı zahmetli teknikler kullanılır. Çalışma kapsamında dopaminin direkt olarak tespiti için seçici poliüretan kaplı elektrotlar hazırlandı. Polimerik membranın önemi dopamin geçirgenliği sağlarken aynı zamanda interferantlarıda elimine etmesidir. Deneysel olarak her bir polimer türünden öncelikle çıplak elektrot yüzeyine 4 µL polimer solüsyonu damlatıldı. Oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Poliüretan modifiye edilmiş elektrotların dopamin seçiciliği diferansiyel pulse voltametrisi (DPV) tekniği ile 2 mmol/L dopamin için test edildi. Elde edilen PU-200-βCD1, PU-

200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 modifiye elektrotlar için elde edilen voltanogramlar Şekil 4.25'de verilmiştir.

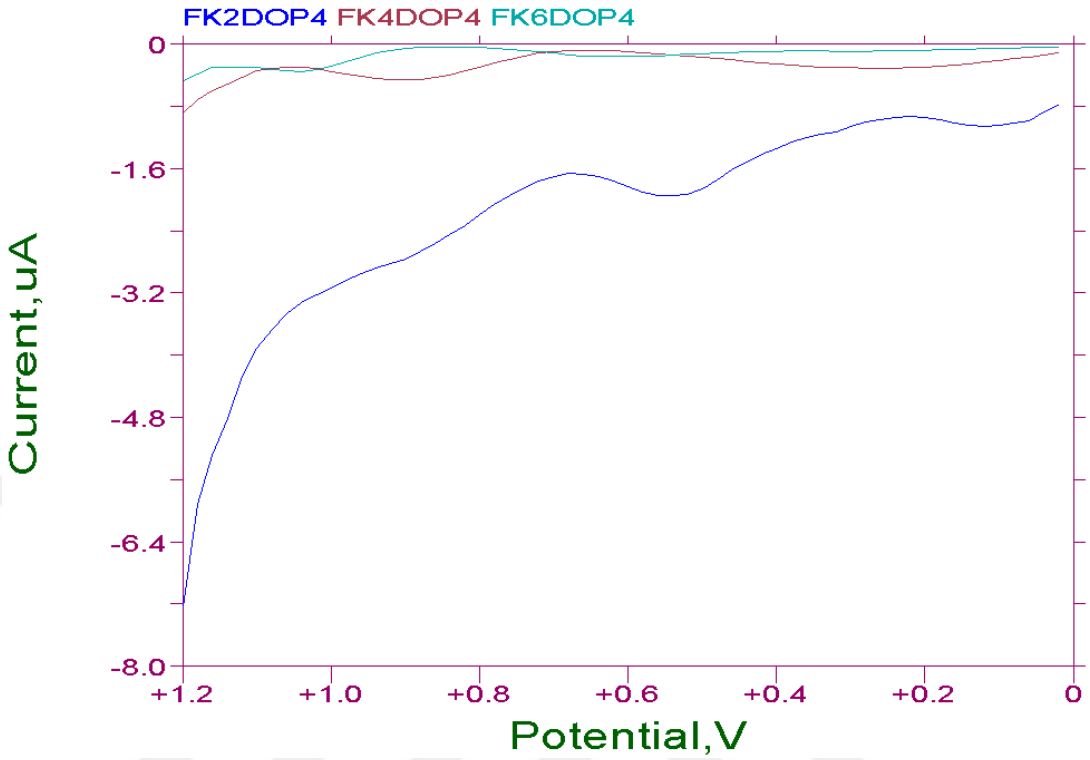


Şekil 4.25. PU-200-βCD1, PU-200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 modifiye elektrotların 2 mmol/L dopamin, 2 mmol/L ürik asit ve 2 mmol/L ürik asit için DVP sonuçları.

Şekil 4.25'e göre PU-200-βCD1, PU-200-βCD3, PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 ait DPV sonuçlarından elektrotların tamamı interferantları geçirmemektedir. PU-200-βCD1 PU-200-βCD5 ve PU-200-βCD10 modifiye elektrotlar dopamin yanıtı vermemekte ancak PU-200-βCD3 modifiye elektrot 0,585 V potansiyelde belirgin dopamin yanıtı vermektedir. Bu nedenle çalışmanın diğer aşamalarında bu elektrot ile devam edilmiştir.

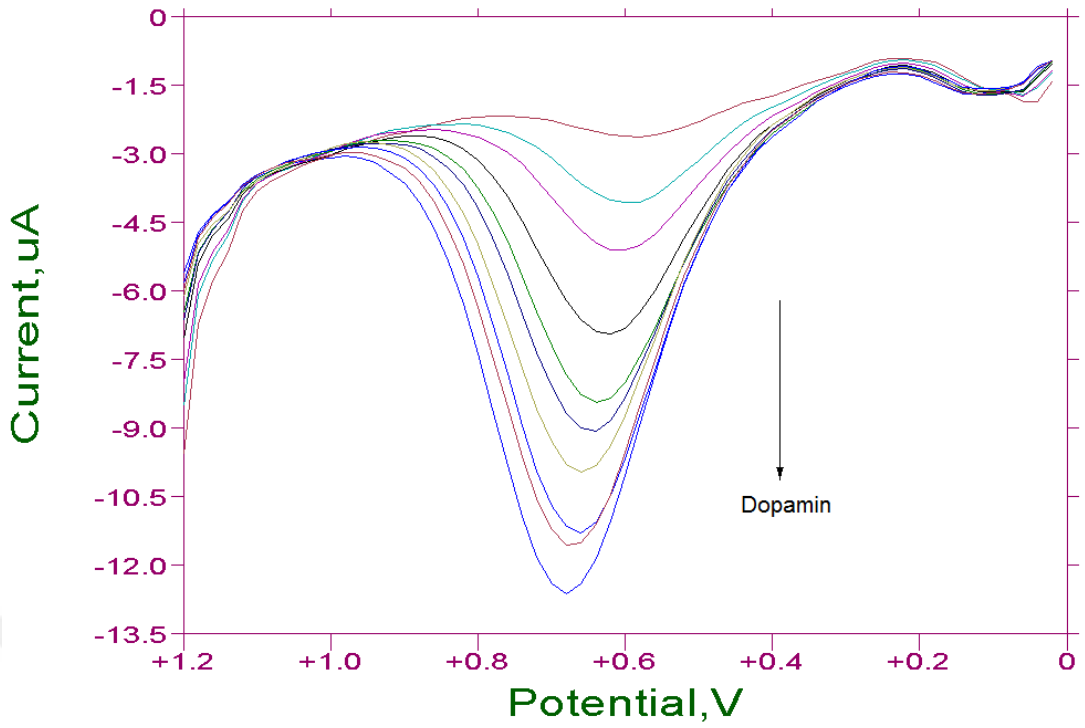
PU-200-βCD3 modifiye elektrot için film kalınlığının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için 2, 4 ve 6 µL polimer solüsyonu damlatıldı ve 24 saat oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak üç farklı film kalınlığı elde edildi. Farklı

kalınlıkta modifiye edilen elektrotların 2 mmol/L dopamin için DPV yanıtları alındı. Sonuçlar Şekil 4. 26'da verilmiştir.

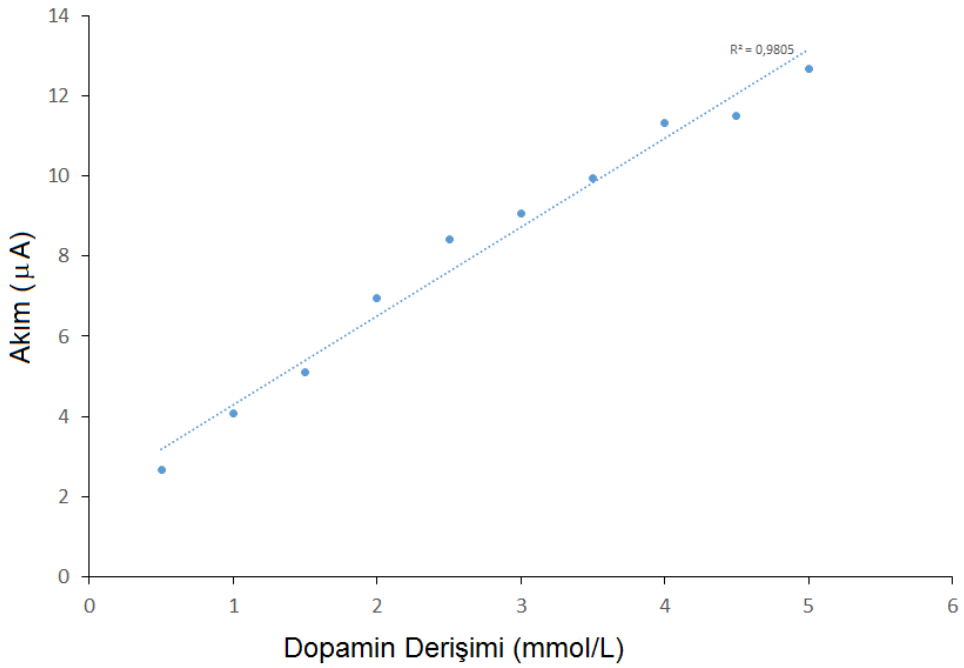


Şekil 4.26. Farklı kalınlıkta PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotların 2 mmol/L dopamin için DPV yanıtları

Şekil 4.26'daki DVP sonuçlarına göre optimum film kalınlığı 2 µL olarak belirlenmiştir. Çünkü film kalınlığı arttıkça elektrodun dopamin geçirgenliği kaybolmaktadır. Çalışmanın bundansonraki bölümüne 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrot ile devam edildi. 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun artan dopamin için yanıtları alındı. Bu sayede sağlanan elektrot için bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun artan dopamin için yanıtları Şekil 4.27'de verilmiştir.

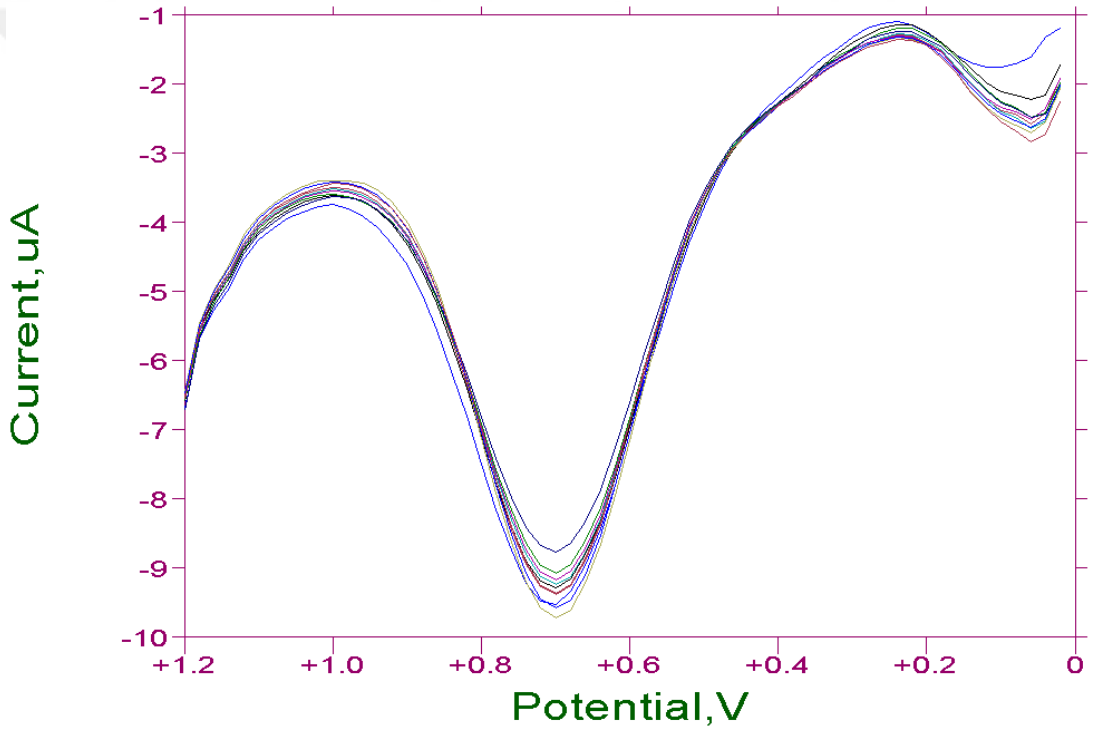


Şekil 4.27. 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun artan dopamin için DVP yanıtları (Dopamin derişimleri; 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 ve 5.0 mmol/L)



Şekil 4.28. 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun dopamin için kalibrasyon eğrisi (Dopamin derişimleri; 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 ve 5.0 mmol/L)

Şekil 4.28'te 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun dopamin için kalibrasyon eğrisi 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 ve 5.0 mmol/L dopamin derişimleri için elde edilmiştir. Sonuç olarak modifiye elektrot geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal ve yüksek duyarlılıkta yanıt vermektedir. R^2 değeri 0,9805 olarak bulunmuş ve bu değer bir biyosensör için oldukça yüksektir. Son olarak elde edilen 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun tekrarlanabilirliği belirlenmiştir. Bu testte 5 mmol/L dopamin derişimi için 10 adet ardışık okuma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tekrarlanabilirlikler Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. 5 mmol/L dopamin derişimi için 2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrotun tekrarlanabilirlik sonuçları.

2 µL PU-200-βCD3 modifiye edilen elektrot için 5 mmol/L dopamin derişimi için tekrarlanabilirlik sonuçları 10 okuma sonrasında oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezi gerçekleştirilen siklodektrin temelli

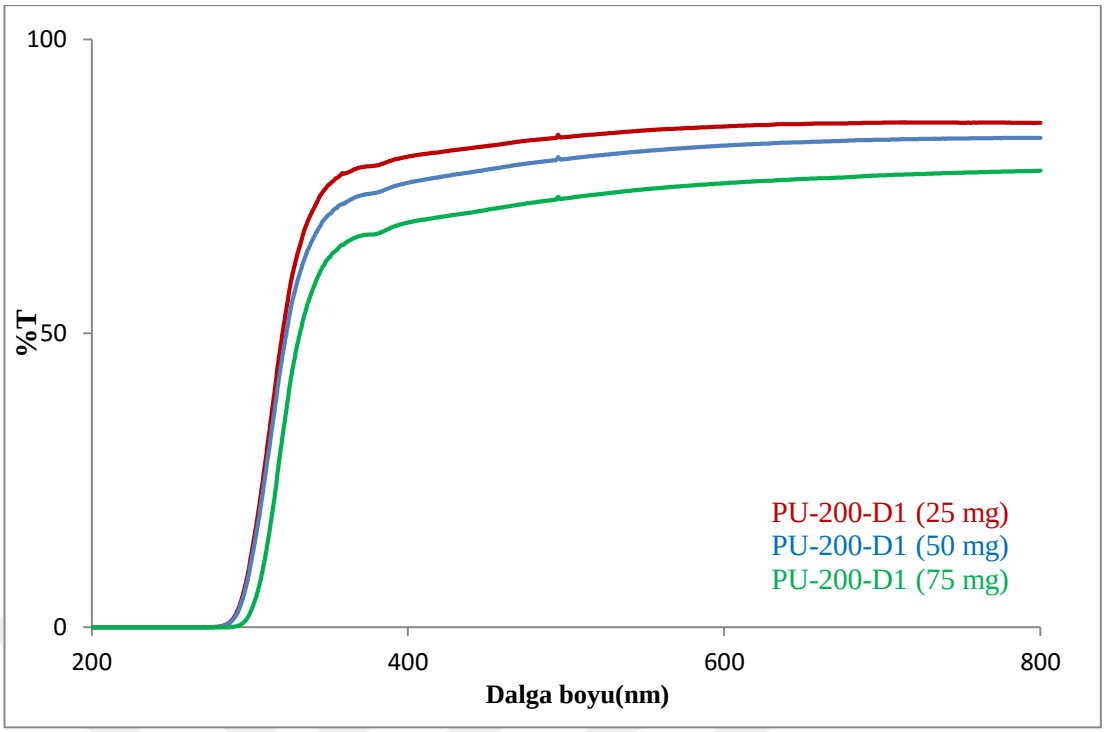
polimerlerin seçici geçirgen bir membran olarak biyosensör uygulamalarında kullanılabileceği görülmektedir.

4.2.2. Lineer dekstrin temelli poliüretanların transparan yüzey uygulamaları

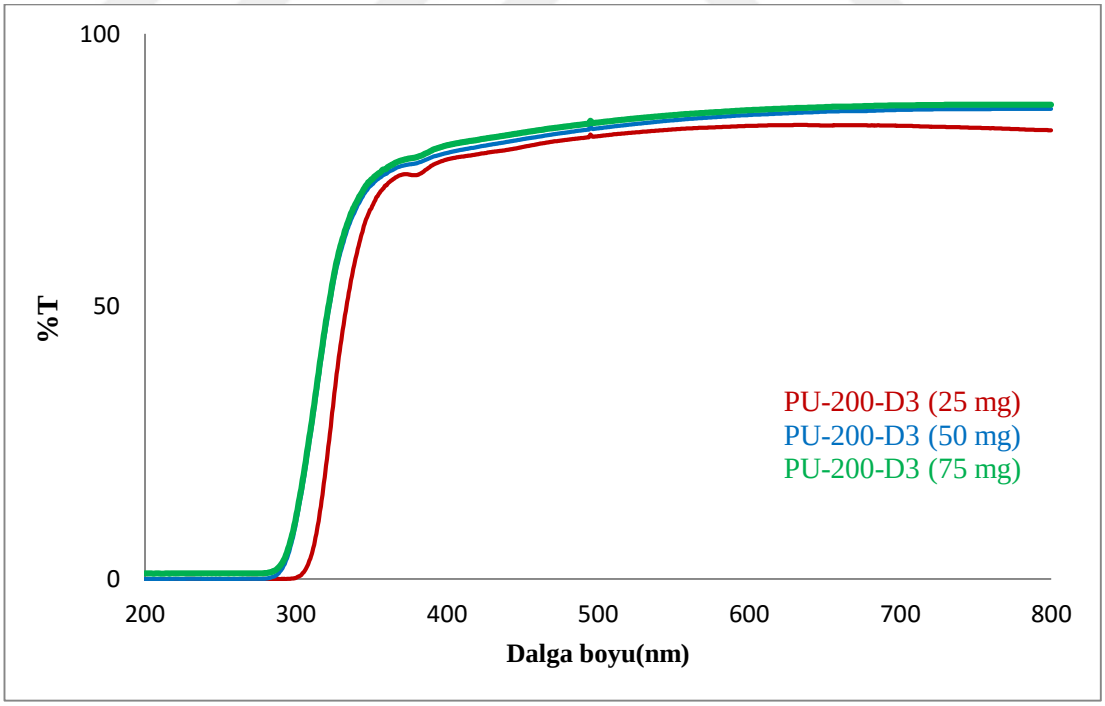
Kolonoskopi ve endoskopi gibi cihazlar günümüz tıbbi tanı sürecinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak bu cihazlar çoğunlukla metal yapılı olup vücut sıvıları ile etkileştiklerinde korozyona uğrayarak aşınırlar ve ömürleri kısalmaktadır. Bu aşınmanın önüne geçmek için polimerik film ya da boyalar ile kaplamabilirler ancak bu seferde tanı aparatının optik sistemlerinin rezolüsyonu düşmektedir. Diğer bir sorun ise bu yüzeylere yapılacak kaplama ya da boyanın vücut içerisinde kullanılabilecek biyouyumlulukta olması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamındada bu amaç için kullanılabilecek biyouyumlu monomerlerden sentezlenmiş, optik geçirgenliği yüksek, film özelliği ve kaplanabilirliği iyi olan yapılar elde edilmiştir. Bu yapılardan özellikle lineer dektrin temelli olan filmlerin yüzey uygulamaları gerçekleştirilmiş ve UV cihazı ile optik geçirgenliği test edilmiştir.

4.2.2.1. PU-200-D poliüretan yapılarının transparan yüzey uygulaması

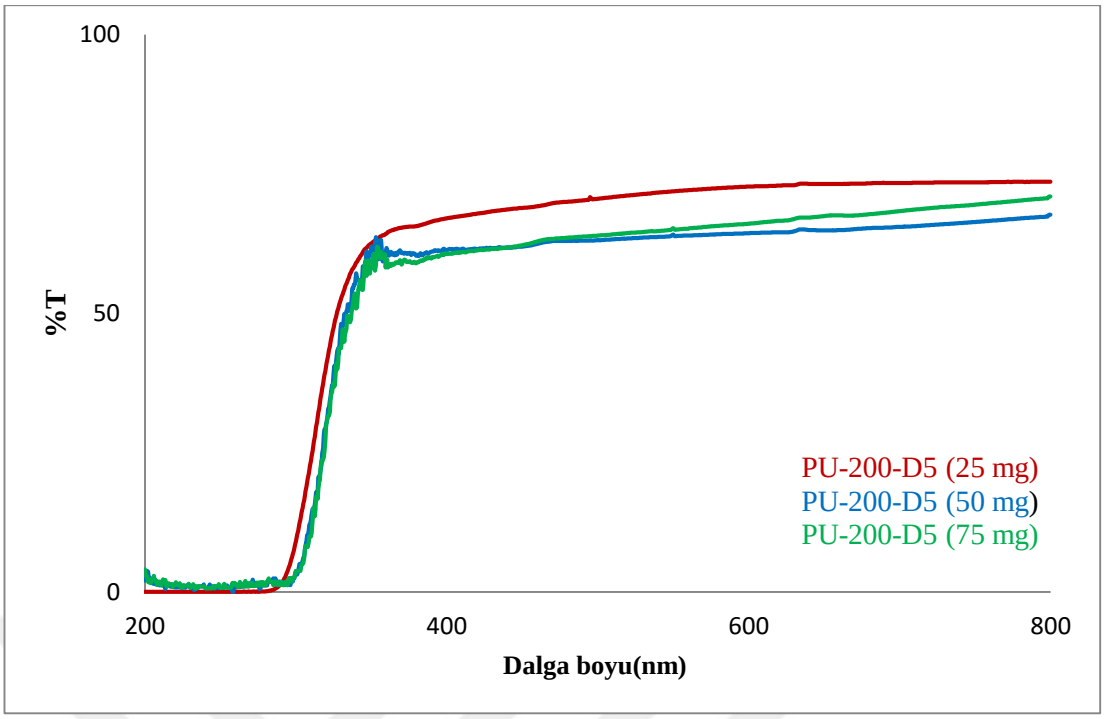
Sentezi gerçekleştirilen PU-200-D poliüretan yapıları yapısal olarak karakterize edildikten sonra şeffaf ve yüzeyleri iyi kaplayan homojen filmler verdiği tespit edilmiştir. Bu filmlerin optik geçirgenlikleri Lam yüzeyine farklı kalınlıklarda kaplanarak belirlendi. Kaplama kalınlığı olarak 25, 50 ve 75 mg polimer uygulanan üç kalınlık çalışıldı. Elde edilen sonuçlar PU-200-D1, PU-200-D3, PU-200-D5 ve PU-200-D10 için sırası ile Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 daverilmiştir. Bu sonuçlarda tüm filmların yaklaşık 350 ile 800 nm dalga boyu aralığında maksimum % 86 geçirgen olduğu tespit edilmiştir. Film kalınlığı arttıkça bu geçirgenlik değerleri % 78'e kadar düşmektedir. Ancak artan film kalınlığı ile birlikte gerçekleşen bu düşüş oldukça küçük bir değer olarak yorumlanabilir. PU-200-D10 filmi yapısal olarak daha fazla geçirgenlik içermektedir.



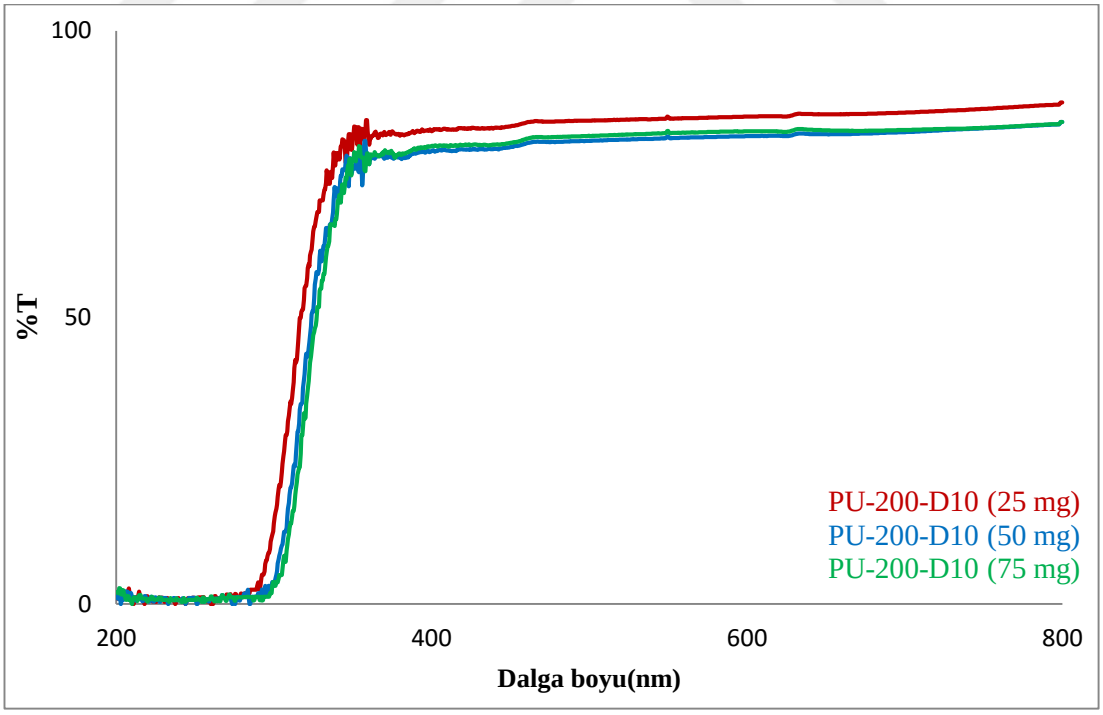
Şekil 4.30. PU-200-D1 yapılarının UV spektrumu.



Şekil 4.31. PU-200-D3 yapılarının UV spektrumu.



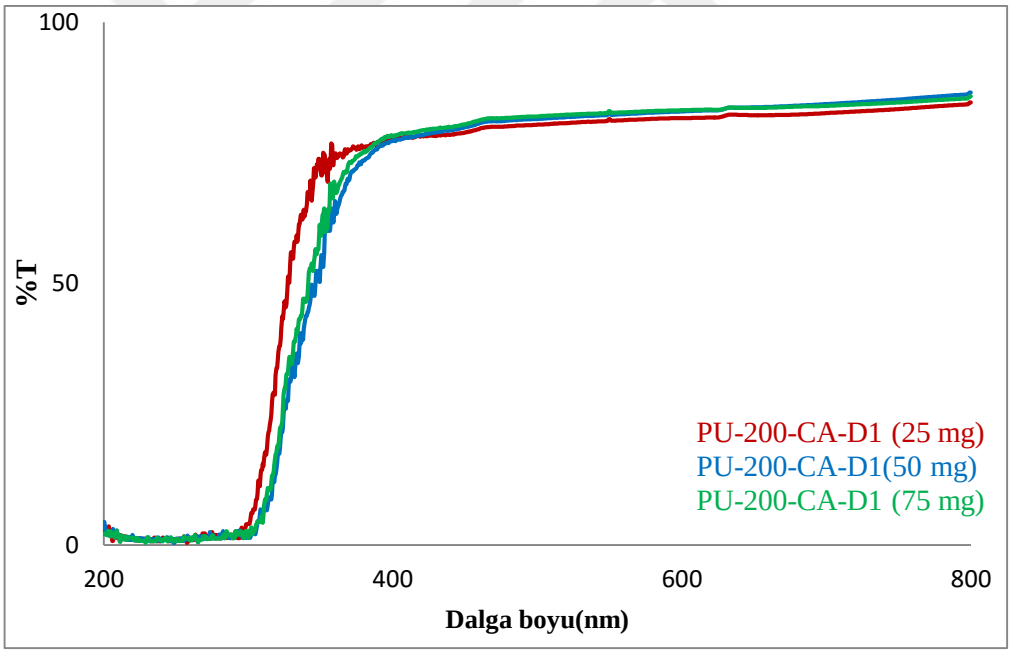
Şekil 4.32. PU-200-D5 yapılarının UV spektrumu.



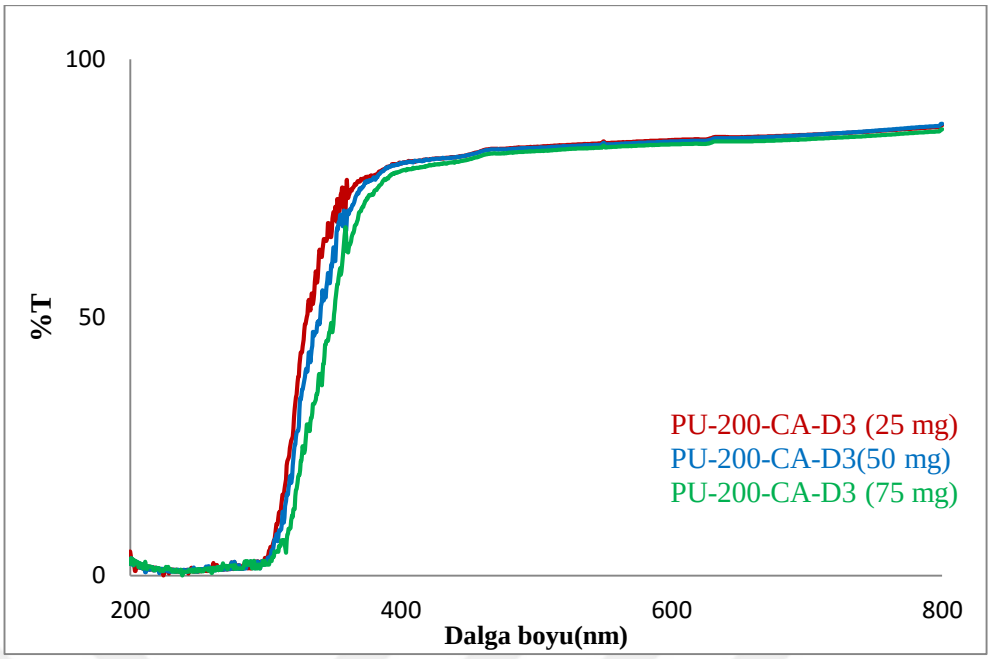
Şekil 4.33. PU-200-D10 yapılarının UV spektrumu.

4.2.2.2 PU-200-CA-D poliüretan yapılarının transparan yüzey uygulaması

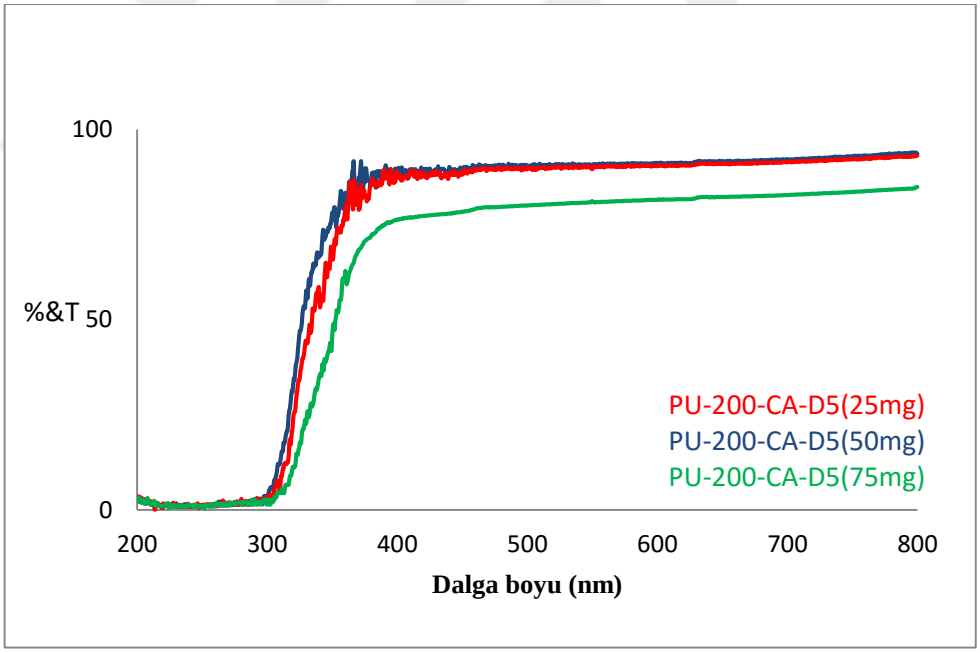
Lineer dektrin yapılarına kafeik asit katkısı yapıldıktan sonra kafeik asit gruplarının polimerik filmin temel özelliklerine katkısı UV spektroskopisi ile % geçirgenlik olarak incelendi. Ölçüm sonuçları ve spektrumlar PU-200-CA-D1, PU-200-CA-D3, PU-200-CA-D5 ve PU-200-CA-D10 için sırası ile Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37 daverilmiştir. Kafeik asit ve lineer dekstrin içeren poliüretan filmler esnek, adhesiv, şeffaf ve kolay uygulanabilir olmasına rağmen kafeik asit gruplarından kaynaklan hahif bir renklenme olmaktadır. Ancak geçirgenlik değerleri kafeik asit içermeyen yapılara göre oldukça yüksektir. Bu değerler %5 ve %10 dekstrin içeren yapılarda oldukça yüksek ve yaklaşık % 98'e varan değerler elde edilmiştir. Bu nedenle optik biyouyumlu film olarak yüksek bir potansiyele sahiptirler.



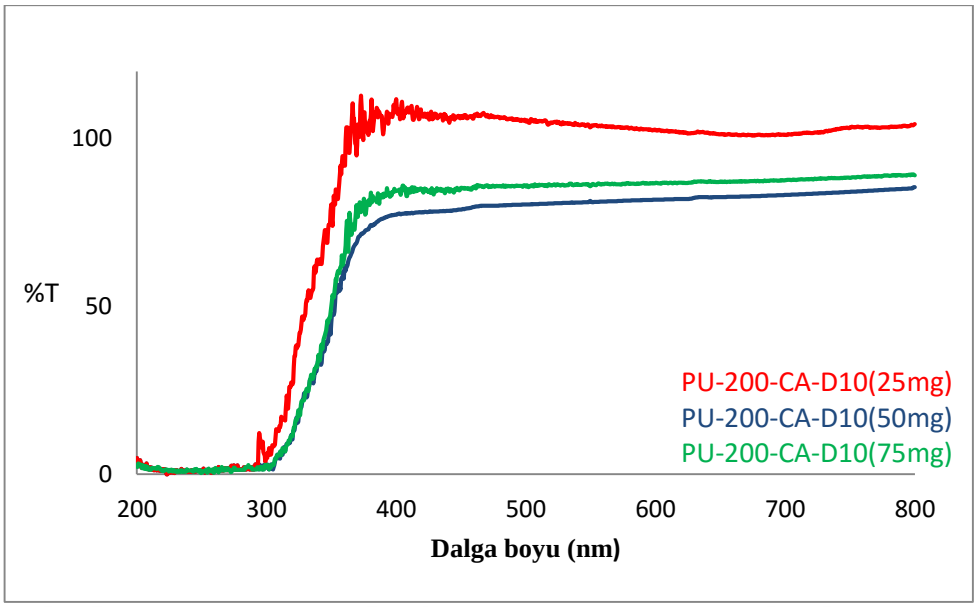
Şekil 4.34. PU-200-CA-D1 yapılarının UV spektrumu.



Şekil 4.35. PU-200-CA-D3 yapılarının UV spektrumu.



Şekil 4.36. PU-200-CA-D5 yapılarının UV spektrumu.

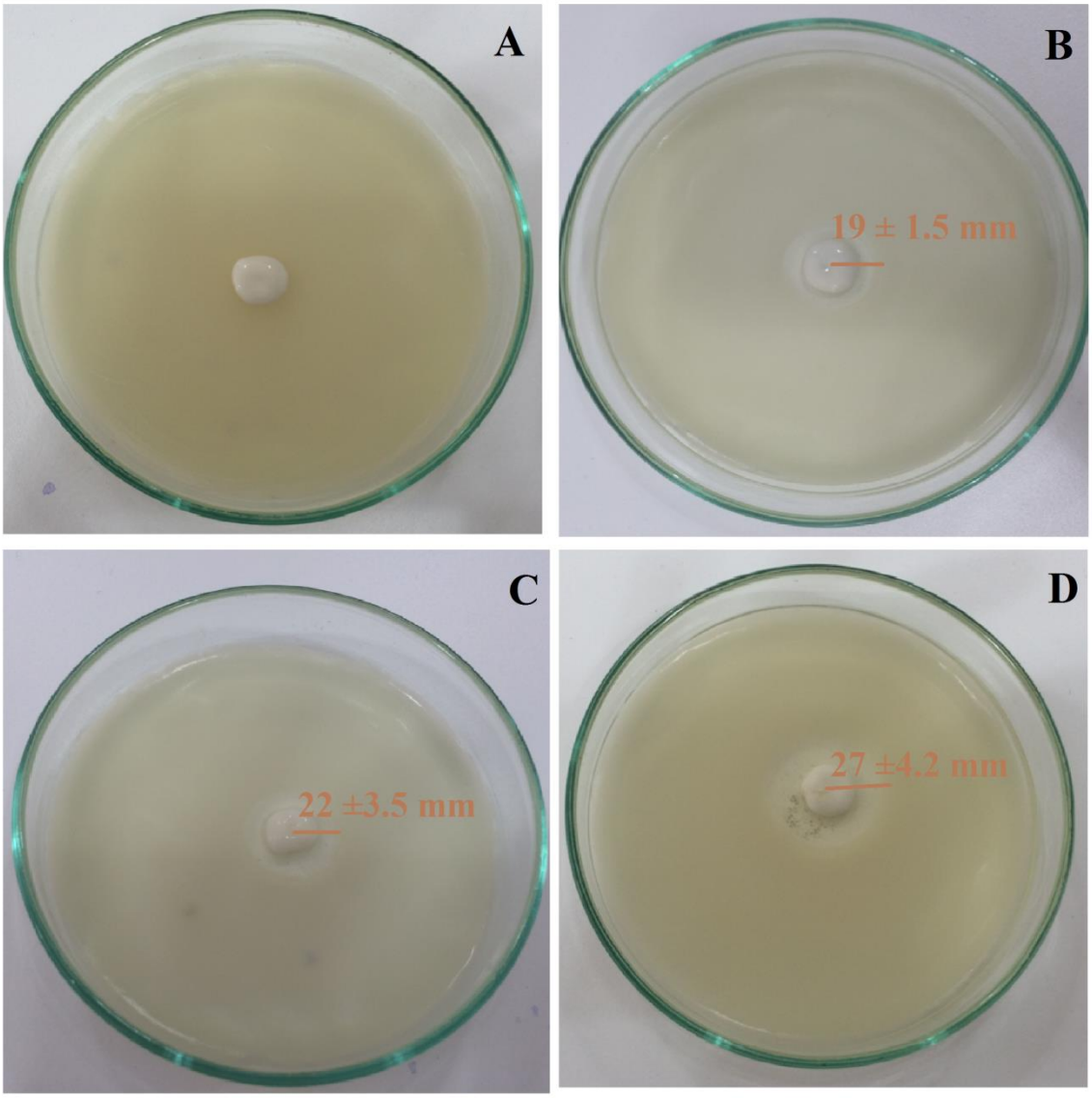


Şekil 4.37. PU-200-CA-D5 yapılarının UV spektrumu.

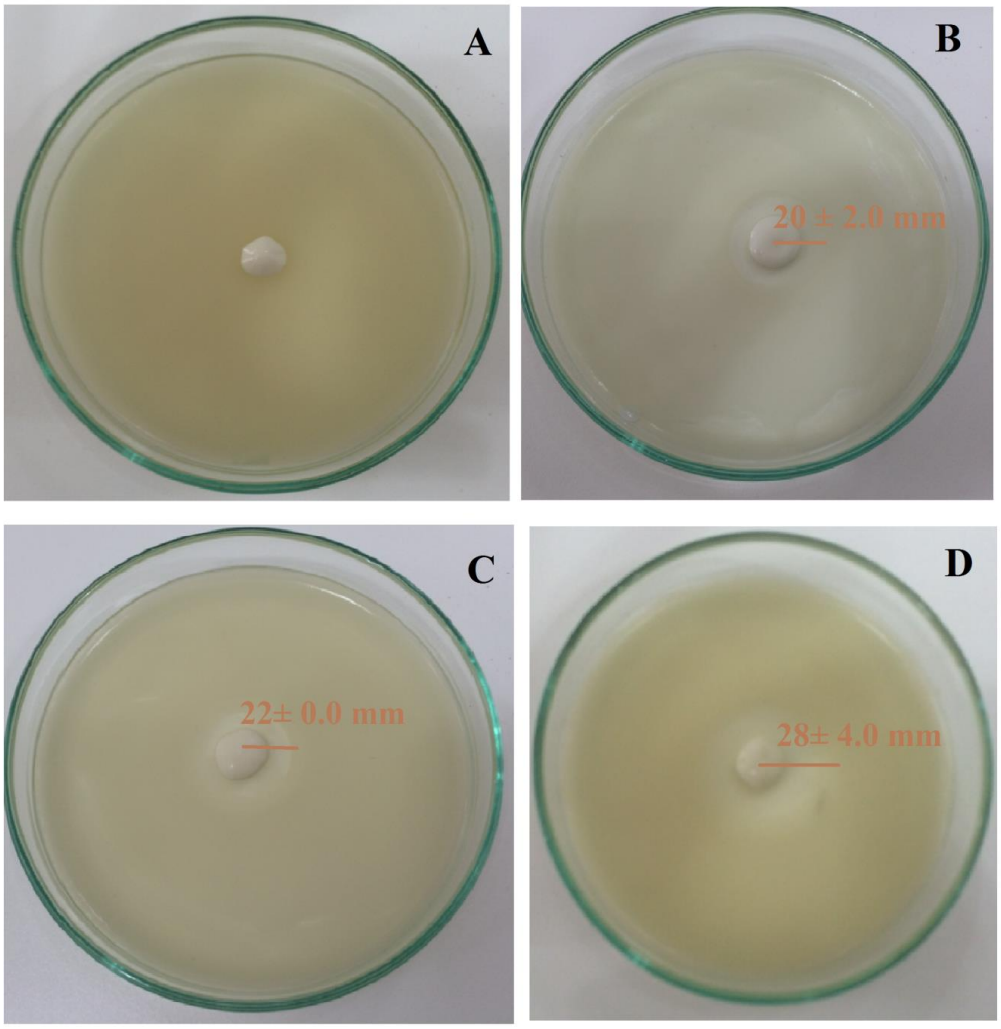
4.2.3. β-Siklodekstrin temelli poliüretan yapıların antibakteriyel test sonuçları

Siproflaksasin ilacı katkılanan PU-200-βCDs polimer filmlerinin antibakteriyel özellikleri *Escherichia coli* (ATCC® 25922 ™) ve *Bacillus subtilis* (ATCC® 6633™) bakteri türlerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.

Her iki türün sonuçları incelendiğinde, içerisine farklı oranlarda siproflaksasin katkılanan PU-200-βCD polimerik yapının antibakteriyel özellik gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca kontrol grubu olarak kullanılan ve siproflaksasin içermeyen poliüretan filmlerin antibakteriyel etki göstermediği görülmüştür. Artan antibiyotik miktarına bağlı olarak zon çaplarının arttığı gözlemlenmiş (Tablo 4.1). ve en yüksek zon çapının 5 mg siproflaksasin içeren PU-200-βCD yapısına ait olduğu belirlenmiştir. PU-200-βCD/5mg polimer filmine ait zon çapları E. coli ve B. subtilis bakteri türleri için sırasıyla 27.3±4.16 ve 28.4±4.00 mm olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.38. *Escherichia coli* üzerinde PU-200-BCD' e ait zon çapları A.) PU-200-BCD/0 mg siproflaksasin B.) PU-200-BCD/1 mg siproflaksasin C.) PU-200-BCD/2,5 mg siproflaksasin D.) PU-200-BCD/5 mg siproflaksasin



Şekil 4.39. *Bacillus subtilis* üzerinde PU-200-BCD' e ait zon çapları A.) PU-200-BCD/0 mg siproflaksasin B.) PU-200-BCD/1 mg siproflaksasin C.) PU-200-BCD/2,5 mg siproflaksasin D.) PU-200-BCD/5 mg siproflaksasin

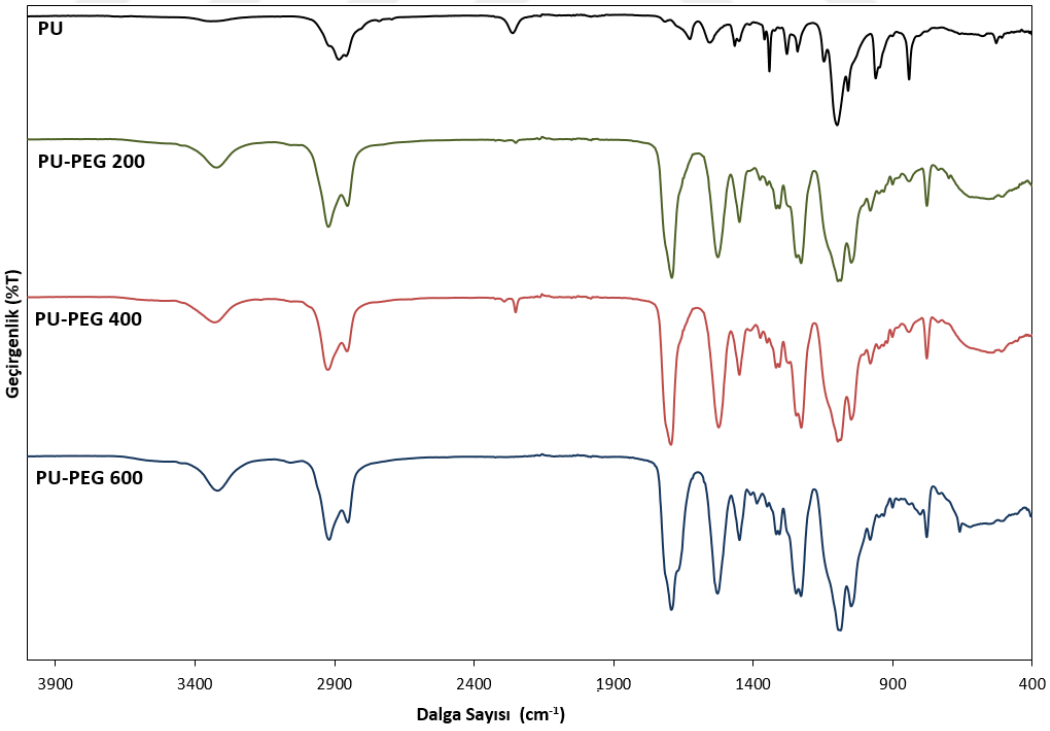
Tablo 4.1. Siproflaksasin katkılanan PU-200-BCD' e ait zon çapları

NUMUNE	E.COLİ Zone Dameters/mm	B. SUBTİLİS Zone Dameters/mm
PU-200-βCD	0.00±0.00	0.00±0.00
PU-200-βCD3 /1 mg siproflaksasin	19.66±1.5	20.0±2.0
PU-200-βCD3 /2,5mg siproflaksasın	22±3.46	22±0.0
PU-200-βCD3 /5 mg siproflaksasin	27.3±4.16	28.4±4.00

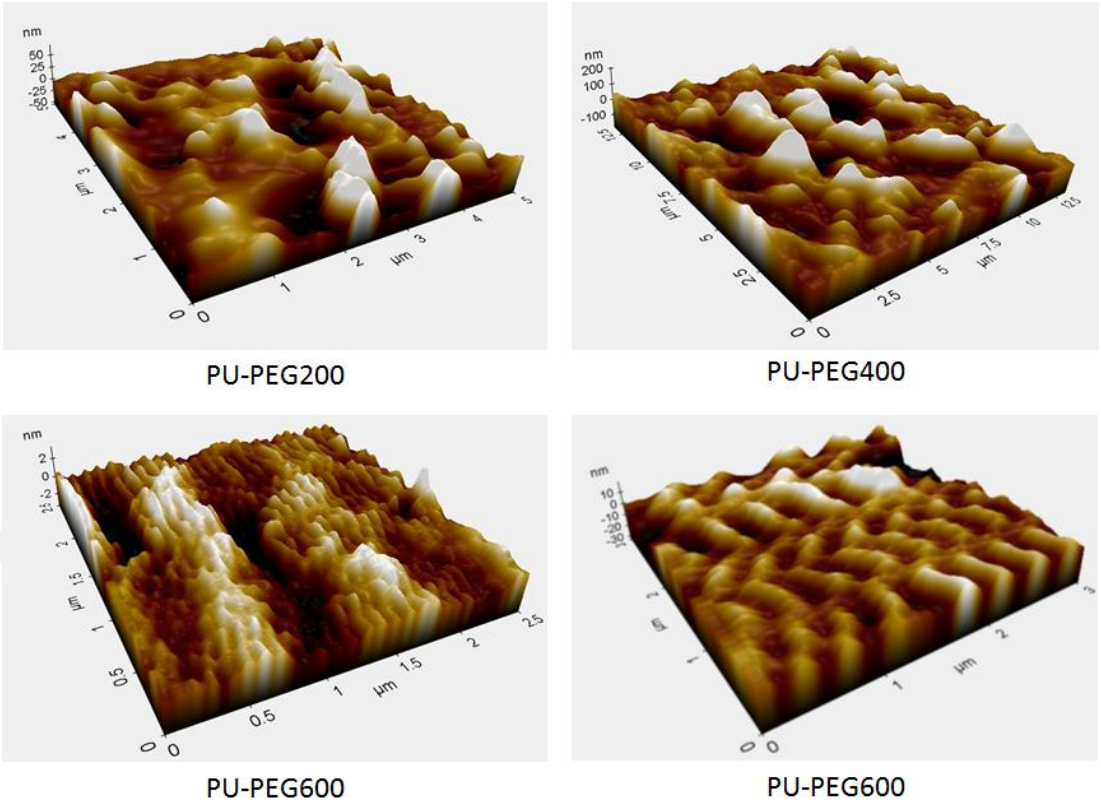
Sonuç olarak bu durum poliüretan malzemenin mimari yapısında yer alan β-Siklodekstrin içeriğine bağlı olarak oluşan hidrofobik boşlukların siproflaksasin ilacının absorplanmasını desteklediğini ve artan ilaç miktarı ile birlikte poliüretan filmlerin absorplama kapasitesininde artış gösterdiği şeklinde yorumlanabilmektedir.

4.2.4. β-Siklodekstrin temelli poliüretan yapılarının yüzey modifikasyonu sonuçları

β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının yüzey modfikasyonu yüzeye bağlanan PEG yapılarının FTIR ve AFM analizi ile görüntülendi. FTIR analiz sonuçları Şekil 4.40'ta verilmiştir. Bu FTIR spektrumlarında 2200 cm-1'de bulunan izosiyanat pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç yapıya PEG gruplarının bağlandığını ispatlamaktadır. Ayrıca Şekil 2.41'deki AFM görüntüsünde PEG200, PEG400 ve PEG600 bağlanması sonrasında oluşan yüzey görüntüleri görülmektedir. Modifikasyon sonrası yüzeyin pürüzlülüğü artmış yüzey yapısında PEG gruplarından kaynaklı kaviteler oluşmuştur. PEG600 yapısının yüzeye homojen ve düzgün olarak bağlandığı açıkça görülmektedir.



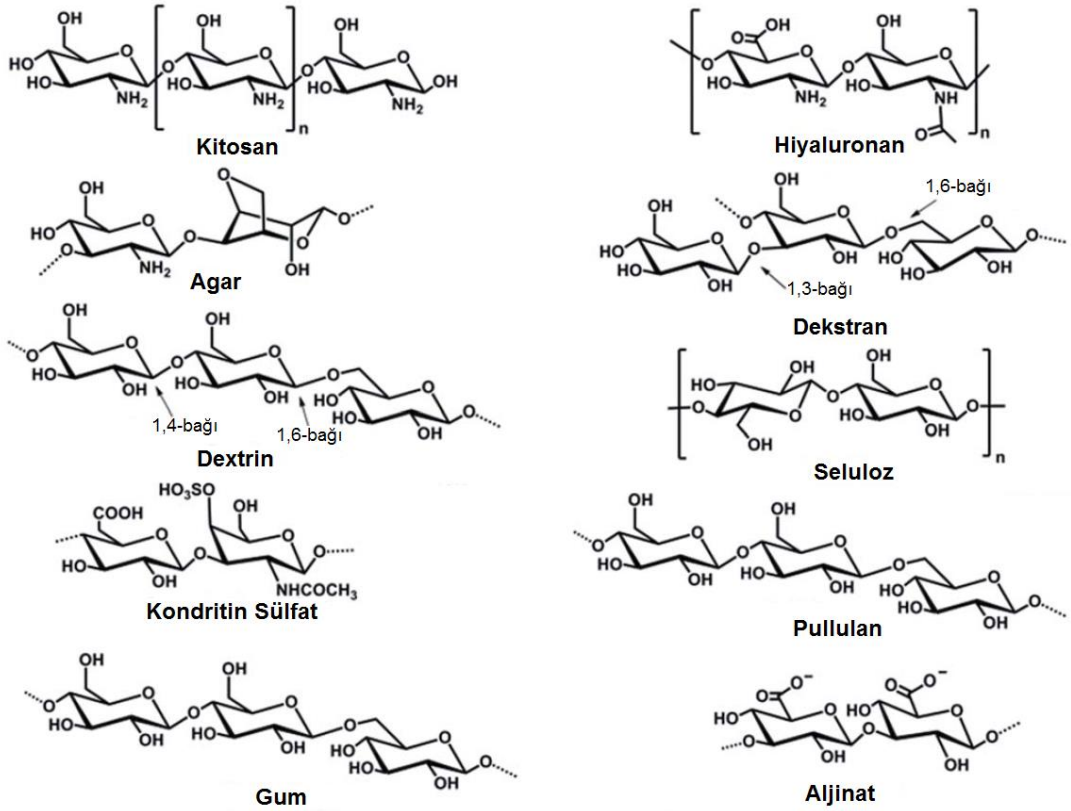
Şekil 4.40. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının PEG200, PEG400 ve PEG600 grupları ile yüzey modifikasyonu sonrası FTIR Spektrumları.



Şekil 4.42. β-Siklodekstrin temeli poliüretan yapılarının PEG200, PEG400 ve PEG600 grupları ile yüzey modifikasyonu sonrası AFM görüntüleri.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Polimerler günlük yaşantımızda kaçınılmaz bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu nedenle giderek artan bir kullanım ve tüketim potansiyeline sahiptirler. Bu artan kullanım oranı bazı önemli problemleride beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin başında doğada birikerek oluşturdukları çevresel kirlenme ile beraber geridönüşüm ve ekolojik problemler ile beraber azalan kaynak sıkıntıları gelmektedir. Bu problemlerin çözüm sürecinde gerçekleştirilen çalışmalarda yenilenebilir biyopolimerlere doğru bir gidişat söz konusu olmuştur. Özellikle polisakkarit temelli yapılar gerek biyobozunurluk özelliklerinden gereksede kolay üretilmeleri ve basit uygulamalar ile kolayca modifiye edilebilmeleri nedeni ile oldukça fazla tercih edilmektedirler. Bu alanda sıkça karşımıza çıkan polisakkarit yapıları Şekil 5.1'de gösterilmiştir [16]. Özellikle nişasta, kitosan, hiyaluronan, agar, destran, dekstrin, selüloz, kondritin sülfat, pullulan, gum ve aljinat yapıları oldukça özellikle biyomedikal uygulamalarda fazla tercih edilmektedir.



Şekil 5.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan polisakkarit türleri [16].

Biyomedikal uygulama olarak, biyouyumlu yüzey kaplamaları, ilaç salım sistemleri, yara örtü malzemeleri, doku iskeleleri, hücre destek malzemeleri, implanta edilebilir cihazlar, korozyon önleyiciler, biyosensörler ve ilaçların immülojik yanıtlarının azaltılması gibi alanlarda polisakkarit yapılarının sıkça uygulandığını görmekteyiz. Bu tür polisakkarit yapılarında ise mikrobiyal kontaminasyona karşı zayıf olmaları, kontrolsüz hidratasyon süreçleri, çözelti viskozitelerinin yüksek oluşu gibi bazı temel problemler ile karşılaşılmaktadır. Bu problemlerin giderilmesi için bazı sentetik polimerler ile aşılama ve çapraz bağlama ya da yüzeyden polimerleştirme gibi tekniklere başvurulmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında önemli bir polisakkarit olan dekstrin temelli poliüretan yapıları sentezlenmiştir. Linner ve β-siklodektrin yapısında iki tür dektrin yapısından yola çıkılarak farklı oranlarda polietilen glikol ve alifatik diizosiyanat kullanılarak polimer yapısı çeşitlendirilmiştir. Yapılan polimerik tasarımlarda biyouyumluluğu artırmak amacı ile doğal kaynaklar ile toksik etkisi bulunmayan monomerik türler tercih edilmiştir. Polimer sentezleri çözelti polimerizasyon tekniği şeklinde ugulanmış olup yaklaşık % 90-92 reaksiyon verimi ile gerçekleştrilmiştir. Polimerizasyon süreci FTIR spektroskopik tekniği ile izosiyanat pikinin takibi ile izlenmiştir. Elde edilen polimerik yapılar FTIR, elementel analiz ve SEM gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal özellikleri ve yumuşama sıcaklıkları TGA, DTA ve DSC teknikleri ile belirlenmiştir.

Elede edilen polimerlerin FTIR analizlerinde özellikle 2200 cm-1'de görülen izosiyanat pikinin tamamen kaybolduğu ve polimerizasyonun tamamlandığı görülmüştür. Bu sayede polimer yapısında monomer kalıntısı bulunmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca polimerik yapının oluştuğu üretan bağının varlığını ispatlayan pikler sayesinde anlaşılmıştır. Üretan bağına karakteristik C=O, C-N ve NH (amit II) pikleri sırası ile yaklaşık 1720, 1610 ve 1525 cm^{-1}'de görülmüştür.

Elde edilen polimerlerin termal özellikleri incelendiğinde artan dekstrin miktarı ile termal kararlılıkların artığı tespit eilmiştir. Ayrıca polimerlerin Tg sıcaklıklarının yaklaşık 10°C civarında olduğu tespit edilmiş olup bu değer vücut içi uygulamalarda kullanılabilecek yeterli esnekliğin sağlandığı anlamına gelmektedir. SEM analizleri ile poliüretanların yüzey özellikleri incelenmiştir.

Gerekli karakterizasyonları yapılan polimerler biyosensör, biyuuyumlu ışık geçirgenliği yüksek yüzey kaplamaları ve antibiyotik salım sistemleri uygulamalarında başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Özellikle β-siklodekstrin temelli poliüretanların geniş bir derişim aralığında dopamin sensörü olarak kullanılabilecek elektrotların modifikasyonları için uygun oldukları belirlenmiştir. Lineer kalibrasyon eğrisi elde edilmiş olup sensör yanıtlarının tekrarlanabilirliği oldukça yüksektir. Sentezi gerçekleştirilen lineer dektrin temelli poliüretanlar optik geçirgenliği yüksek yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmış ve yaklaşık %85 civarında ışık geçirgenliği olan homojen filmler elde edilmiştir.

Diğer bir biyomedikal uygulamada sentezi gerçekleştirilen β-siklodektrin temelli poliüretanlar antibakteriyel polimerik film ve antibiyotif salım sistemi olarak kullanılmıştır. β-Siklodekstrin içeriğine bağlı olarak oluşan hidrofobik boşlukların siproflaksasin ilacının absorplanmasını desteklediğini ve kontrollü olarak saldığı tespit edilmiştir.

Tüm bu bulgulardan yola çıkılarak elde edilen dektrin temelli polimerlerin pek çok biyomedikal uygulamada kullanılabilecek yapı ve özellikte olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

1. Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams. *Sustainable polymers from renewable resources[J]*. **Nature**, 540:7633 (2016) 354-362.
2. B.S. Saharan, A. Sharma and D. Sharma, *Bioplastics-For Sustainable Development: A Review,* **Int. J. Microbial Res. Tech.**, 1:1 (2012) 11-23.
3. Anonim. (2017). http://www.treffert.eu/product-expertise/bioplastics/ (on-line erişim 10 Temmuz 2017).
4. A. Gandini, T.M. Lacerda, *From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances***, Progress in Polymer Science** 48 (2015) 1–39.
5. İ. Mutlay, *Yeşil Malzemeler*, **Sınai Değerlendirme Raporu**, Grafen Chemical Industries Co. Ankara, Türkiye. (http://www.grafen.com.tr/pdf/ 1386449314.pdf).
6. E. Pişkin and H. Yavuz, *Doğada Parçalanabilen Polimerler Plastik Malzemeler ve Teknolojileri Konferansı Bildiriler Kitabı,* MMO yayınevi, İstanbul, 1999, 67-72.
7. R. Kozlowski, M.W. Przybylak, *Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers*, **Polym. Adv. Technol.** 19 (2008) 446-453.
8. M. Colonna, C. Berti, M. Fiorini, E. Binassi, M. Mazzacurati, M. Vannini, S. Karanam, *Synthesis and radiocarbon evidence of terephthalate polyesters completely prepared from renewable resources*. **Green Chemistry.** 13 (2012) 2543- 2548.
9. Z. Akbari, T. Ghomashchi and S. Moghadam, *Improvement in Food Packaging Industry with Biobased Nanocomposites,* **Int. J. Food Eng.**, 3 (2007) 41-24.
10. A. Casariego, B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeria, L. Cruz, R. Di'az and A.A. Vicente, *Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations,* **Food Hydrocoll.,** 23 (2009) 1-8.
11. G. Sun, X. Zhang and Y. Shen, *Dextran hydrogel scaffolds enhance angiogenic responses and promote complete skin regeneration during burn wound healing,* **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A**, 108(52), (2011) 20976–20981

12. Y. Chen, X.D. Cao, P.R. Chang, and M.A. Huneault, *Comparative Study on The Films of Poly (Vinyl Alcohol)/Pea Starch Nanocrystals and Poly(Vinyl Alcohol)/Native Pea Starch,* **Carbohydrate Polym.,** 73 (2008) 8–17.
13. A. Gennadios, *Protein Based Films and Coatings.* **CRC Press LLC**, London, 2002, 672-673.
14. T. Diab, C.G. Biliaderis, D. Gerasopoulos and E. Sfakiotakis, *Physico-chemical properties and application of pullulan edible filmsand coatings in fruit preservation,* **J. Sci. Food Agric.,** 81 (2001) 988–1000.
15. J.B. Wolinsky, Y.L. Colson and M.W. Grinstaff, *Local drug delivery strategies for cancer treatment: gels, nanoparticles, polymeric films, rods, and wafers,* **J. Control Release**, 159 (2012) 14–26.
16. D. Dipankar and P. Sagar, *Modified biopolymer-dextrin based crosslinked hydrogels: application in controlled drug delivery,* **RSC Adv.,** 5 (2015) 25014-25050
17. C.L. Millot, L.G. Deremaux, D. Wils, C. Neut, L.E. Miller and M.H. Saniez-Degrave *Impact of a resistant dextrin on intestinal ecology: how altering the digestive ecosystem with NUTRIOSE®, a soluble fibre with prebiotic properties, may be beneficial for health,* **J. Int. Med. Res.,** 40 (2012) 211-224.
18. K. Slizewska, *The citric acid-modified, enzyme-resistant dextrin from potato starch as a potential prebiotic*, **Acta Biochim Pol.,** 60:4 (2013) 671-675.
19. L.A. Bazzano, *Effects of soluble dietary fiber on low-density lipoprotein cholesterol and coronary heart disease risk,* **Curr Atheroscler Rep.,** 10:6 (2008) 473-477.
20. J. Nagata and M. Saito. *Effects of simultaneous intakes of indigestible dextrin and diacylglycerol on lipid profiles in rats fed cholesterol diets,* **Nutrition,** 22 (2006) 395-400.
21. G. Riccardi and A.A. Rivellese, *Effects of dietary fiber and carbohydrate on glucose and lipoprotein metabolism in diabetic patients,* **Diabetes Care.** 14:12 (1991) 1115-1125.
22. J.L. Slavin, V. Savarino, A.P. Diaz and G.A. Fotopoulos, *Review of the role of soluble fiber in health with specific reference to wheat dextrin,* **J. Int. Med. Res.,** 37:1 (2009) 1-17.

23. F.V.D. Manakker, T. Vermonden, C.F.V. Nostrum and W.E. Hennink, *Cyclodextrin-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Pharmaceutical/Biomedical Applications,* **Biomacromolecules**, 10:12 (2009) 3157–3175.

24. W.E. Hennink, O. Franssen, W.N.E. Wolthuis and H. Talsma, *Dextran hydrogels for controlled release of proteins,* **J. Controlled Release,** 48 (1997) 107-114.

25. M. Singh and R. Sharma, *Biotechnological applications of cyclodextrins,* **Biotechnol. Adv.**, 20 (2002) *341-359.*

26. B.A. Van der Veen, J.C.M. Uitdehaag, B.W. Dijkstra and L. Dijkhuizen, *Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity,* **Biochim. Biophys. Acta,** 1543, (2000) 336-360.

27. J. Szejtli, *Past, present, and future of cyclodextrin research,* **Pure Appl. Chem.**, 76 (2004) 1825-1845.

28. T. Loftsson and M.E. Brewster, *Pharmaceutical applications of cyclodextrins*. **J. Pharm. Sci.**, 85:10 (1996) 1017-1025.

29. Anonim (2017) http://www1.lsbu.ac.uk/water/cyclodextrin.html (on-line erişim 10 Temmuz 2017).

30. G. Crini, M. Morcellet, *Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins*, **J. Sep. Sci.**, 25 (2002) 789-813.

31. S. Saha, A. Roy, K. Roy, M.N. Roy, *Study to explore the mechanism to form inclusion complexes of β-cyclodextrin with vitamin molecules*, Nature, 6:35764 (2016) 1-12.

32. S.A. Roy, K. Roy and M.N. Roy, *Study to explore the mechanism to form inclusion complexes of β-cyclodextrin with vitamin molecules,* **Sci. Rep.,** 6:35764 (2016) 1-12.

33. E.M.D. Valle, *Cyclodextrins and their uses*, **Process Biochem.,** 39 (2004) 1033-1046.

34. H.J. Buschmann and E. Schollmeyer, *Applications of cyclodextrins in cosmetic products*, **J. Cosmet**. **Sci.**, 53 (2002) 185–191.

35. J. Mosinger, V. Tomankova, I. Nemcova and J. Zyka, *Cyclodextrins in analytical*, **Anal. Lett.**, 34 (2001) 1979-2004.

36. A.R. Hedges, *Industrial application of cyclodextrins*, **Chem. Rev.**, 98 (1998) 2035–2044.

37. L. Szente and J. Szetjli, *Cyclodextrins as food ingredients*, **Trends Food Sci. Technol.**, 14, (2004) 137–142.

38. M.E. Davis and M.E. Brewster, *Cyclodextrin-based pharmaceutics: past, present and future*, **Nat. Rev. Drug Discovery**, 3 (2004) 1023–1035.

39. D. Silva, C. Nunes, I.A.S.P Pereira, D. Moreira, A. Coimbra and F.M. Gamaa, *Structural analysis of dextrins and characterization of dextrin-based biomedical hydrogels*, **Carbohydr. Polym.**, 114 (2014), 458–466.

40. D.H. Hirst, D. Chicco, L. German and R. Duncan, *Dextrins as potential carriers for drug targeting: tailored rates of dextrin degradation by introduction of pendant groups*, **Int. J. Pharm.**, 230 (2001) 57–66.

41. I.S. Chronakis, *On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review*. **Food Sci. Nutr.**, 38 (1998) 599–637.

42. D.R. White, P. Hudson and J.T. Adamson, *Dextrin characterization by high-performance anion-exchange chromatography--pulsed amperometric detection and size-exclusion chromatography--multi-angle light scattering--refractive index detection*, **J. Chromatogr. A**, 997 (2003) 79–85.

43. K. Alvani, X. Qi. and R.F. Tester, Use of carbohydrates, including dextrins, for oral delivery, **Starch**, 63 (2011) 424–431.

44. M.H. Abo-Shosha, N.A. Ibrahim, E. Alam, M. R. El-Zairy and E. M. El-Zairy, *Synthesis and characterization of polyacrylic acid/dexy 85 and polyacrylic acid/gum arabic adducts*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 101 (2006) 4290–4300.

45. J. Carvalho, C. Goncalves, A.M. Gil and F.M. Gama, *Production and characterization of a new dextrin based hydrogel*, **Eur. Polym. J.**, 43 (2007) 3050–3059.

46. C. Goncalves and F.M. Gama, *Characterization of the self-assembly process of hydrophobically modified dextrin*, **Eur. Polym. J.**, 44 (2008) 3529–3534.

47. X.L. Ding, L.P. Liu, J. Zhang, N. Zhou, S. Lu, S. Wei and J. Shen, *The preparation and properties of dextrin-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite*, **Polym. Compos.**, 30 (2009) 976–981.

48. J. Carvalho, M.A. Coimbra, and F.M. Gama, *New dextrin-vinylacrylate hydrogel: Studies on protein diffusion and release*, **Carbohydr. Polym.**, 75 (2009) 322–327.

49. H. Garcia, A.S. Barros, C. Gonçalves, F.M. Gama and A.M. Gil, *Characterization of dextrin hydrogels by FTIR spectroscopy and solid state NMR spectroscopy*, **Eur. Polym. J.**, 44 (2008) 2318–2329.

50. D. Das, R. Das, P. Ghosh, S. Dhara, A.B. Panda and S. Pal, *Dextrin cross linked with poly(HEMA): a novel hydrogel for colon specific delivery of ornidazole*, **RSC Adv.**, 3 (2013) 25340-25350.

51. F. Rossi, R. Ferrari, F. Castiglione, A. Mele and D. Moscatelli, *Polymer hydrogel functionalized with biodegradable nanoparticles as composite system for controlled drug delivery*, **Nanotechnology**, 26 (2015) 015602-015614.

52. D. Das and S. Pal, *Dextrin/poly (HEMA): pH responsive porous hydrogel for controlled release of ciprofloxacin*, **Int. J. Biol. Macromol.**, 72 (2015) 171–178.

53. J.H. Chung, H. Choi and B.C. Chun, *Shape-memory effects of polyurethane copolymer cross-linked by dextrin*. **J. Mater. Sci.** 43 (2008) 6366–6373.

55. B. Baysal, Polimer Kimyası, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayınları, No 33, Ankara, 1994.

56. R.L. Cunningham, M.E. Carr, E.B. Bagley, *Preparation and properties of rigid polyurethane foams containing modified cornstarches,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 44:8 (1992) 1477–1483.

55. S.V. Ryabov, V.V. Boiko, L.V. Kobrina, V.I. Bortnitskii, V.I. Shtompel, T.V. Dmitrieva and Y.Y. Kercha, *Study and characterization of polyurethane composites filled with polysaccharides,* **Polym. Sci. A**, 48:8 (2006) 841–853.

56. D.W. Brown, R.E. Lowry and L.E. Smith, *Kinetics of hydrolytic aging of polyester urethane elastomers,* **Macromolecules,** 13 (1980) 248–252.

57. C. Wamprecht and M. Sonntag, *Polyester polyols and their use as a binder component in two-component polyurethane coating compositions,* **US patent,** (2002) 6423816.

58. D. Santos and A. Manuel, *Polyester polyols and their use as the polyol component in two-component polyurethane paints,* **US patent,** (2001) 6184332.

59. J.J. Burdeniuc and A.Z. Kamzelski, *Blowing catalyst compositions containing hydroxyl and surface active groups for the production of polyurethane foams,* **European patent,** (2016) 1702913.

60. S. Roy and K.K. Majumdar, *Preparation of organo-tin catalystuseful for preparation of polyurethanes,* **Indian patent,** (2004) 194604.

61. J.L. Caillaud, S. Deguillaume, M. Vincent, J.C. Giannotta and T.M. Widmaier, *Influence of a metallic filler on polyurethane formation,* **Polym Int**., 40 (1996) 1–7.

62. S.L. Cooper and A.V. Tobolsky, *Anomalous depression of rubbery modulus through crosslinking,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 11 (1967) 1361–9.

63. W. Dzierza, *Mechanical properties of crosslinked polyurethanes,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 22(1978) 1331–1342.

64. R.W. Lenz, *Organic chemistry of synthetic high polymers,* Interscience Publishers, **New York,** 1967, 623-625.

65. N. Sasaki, T. Yokoyama and T. Tanaka, *Properties of isocyanurate-type crosslinked polyurethanes,* **J. Polym. Chem. Ed. Sci.,** 11 (1973) 1765–1779.

66. A.E. Mayr, W.D. Cook, G.H. Edward and G.J. Murray, *Cure andproperties of unfoamed polyurethanes based on uretoniminemodified methylene-diphenyl diisocyanate,* **Polym. Int. Sci.,** 49 (2000) 293–301.

67. R.W. Seymour and S.L. Cooper, *Viscoelastic properties ofpolyurethane block polymers,* **Adv. Urethane Sci. Technol.,** 3 (1974) 66–80.

68. S.L. Cooper and A.V. Tobolsky, *Properties of linear elastomeric polyurethanes,* **J. App. Polym. Sci.,** 10 (1966) 1837–1844.

69. S.M. Nalluri, G.R. Krishnan, C. Cheah, A. Arzumand, Y. Yuan, C.A. Richardson, S. Yang, D. Sarkar, *Hydrophilic polyurethane matrix promotes chondrogenesis ofmesenchymal stem cells,* **Mater. Sci. Eng.** C54 (2015) 182–195.

70. C.S. Schollenberger, *Simulated vulcanizates of polyurethane elastomers,* **US patent** (1959) 2871218.

71. J.A. Koutsky, N.V. Hien and S.L. Cooper, *Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester–urethane block copolymers,* **J. Polym. Sci: Part B: Polym. Lett.,** 8 (1970) 353–359.

72. C.S.P. Sung, C.B. Hu and C.S. Wu, *Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1.Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes),* **Macromolecules Sci.,** 13 (1980) 111–116.

73. C.S.P. Sung, T.W. Smith and N.H. Sung, *Properties of segmented polyether poly(urethaneureas) based of 2,4-toluene diisocyanate. 2. Infrared and mechanical studies,* **Macromolecules Sci.,** 13 (1980) 117–121.

74. C.B. Wang and S.L.Cooper, *Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas,* **Macromolecules.Sci.,** 16 (1983) 775–786.

75. R.R. Aitken and G.M.F. Jeffs, *Thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic diisocyanates: thermal transitions,* **Polymer. Sci.,** 18 (1977) 197–198.

76. R.W. Seymour and S.L. Cooper, *Thermal analysis of polyurethane block polymers,* **Macromolecules. Sci.,** 6 (1973) 48–53.

77. L.M. Leung and J.T. Koberstein, *DSC annealing study ofmicrophase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers,* **Macromolecules Sci.,** 19 (1986) 706–713.

78. S. Yoo, H.S. Lee and S.W. Seo, *Orientation and phase separated structure of polyurethanes having various chemical structures*, **Pollimo. Sci.,** 21 (1997) 459–467.

79. J.W.V.V. Bogart, P.E. Gibson and S.L. Cooper, *Structure–property relationships in polycaprolactone-polyurethanes,* **J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. Sci.,** 21 (1983) 65–95.

80. B. Hartmann, J.V. Duffy, G.F. Lee and E. Balizer, *Thermal and dynamic mechanical properties of polyurethaneureas,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 35 (1988) 1829–1852.

81. P.M. Frontini, M. Rink and A. Pava, *Development of polyurethane engineering thermoplastics. II. Structure and properties,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 48 (1993) 2023–2032.

82. B. Bengtson, C. Feger, W.J. MacKnight, N.S. Schneider, *Thermal and mechanical properties of solution polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segments,* **Polymer**, 26:6 (1985) 895-900.

83. C.S.P. Sung, N.S. Schneider, *Structure-Property Relationships of Polyurethanes Based on Toluene Diisocyanate,* **Part of the Polymer Science and Technology book series, Polymer Alloys** 10 (1977) 261-286.

84. M.S.S. Adsuar, E. Papon and J.J. Villenave, *Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers,* **J. Appl. Polym. Sci.,** 76 (2000). 1590–1595.

85. M. Rogulska, W. Podkos, A. Kultys, S. Pikus and E. Poz, *Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI,* **Eur. Polym. J.,** 42 (2006) 1786–1797.

86. C. Prisacariu, R.H. Olley, A.A. Caraculacu, D.C. Bassett and C. Martin, *The effect of hard segment ordering in copolyurethane elastomers obtained by using simultaneouslytwo types of diisocyanates,* **Polymer Sci.,** 44 (2003) 5407–5421.

87. J.L. Hong, C.P. Lillya and J.C.W. Chein, *Degree of phase separation in polyether-polyurethane copolymers with different chemical structures of hard segments,* **Polymer Sci.,** 33 (1992) 4347–4351.

88. M.V. Pandya, D.D. Deshpande and D.G. Hundiwale, *Thermal behavior of cast polyurethane elastomers.* **J. Appl. Polym. Sci.,** 35 (1988) 1803–1815.

89. H. Renz and B. Bruchmann, *Pathways targeting solvent-free PUR coatings,* **Prog. Org. Coat. Sci.,** 43 (2001) 32–40.

90. J.D. Hood, W.W. Blount and W.T. Sade. *Polyester resin synthesis techniques for achieving lower VOC and improved coating performance*, **J. Coat. Technol. Sci.,** 58: 739 (1986) 49–52.

91. K. Shimizu, C. Phanopoulos, R. Loenders, M.L. Abel, J.F. Watts, *The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: A ToF-SIMS and XPS study*, **Surf. Interface Anal.** 42 (2010) 1432–1444.

92. E. Erdik, Organik Kimyasa Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, Ankar, 2008.

93. V. Chiono, P. Mozetic, M. Boffito, S. Sartori, E. Gioffredi, A. Silvestri, A. Rainer, S.M. Giannitelli, M. Trombetta, D. Nurzynska, F. Di Meglio, C. Castaldo, R. Miraglia, S. Montagnani, G. Ciardelli, *Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering*, **Interface Focus**, 4 (2014) 1-11.

94. M.I. Pope, Differential thermal analysis: a guide to the technique and its applications, Heyde, London, 1980.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Melike KANTARCIOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA / 08/10/1990

Adres: İnönü Üniversitesi

E-Posta: mekantarcioglu@gmail.com

Lisans: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ,Mühendislik - Mimarlık Fakültesi/ Tekstil Mühendisliği (2011-2015)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi/ Fizikokimya A.B.D

1.TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

2. YAYINLAR

2.1.1. Karaaslan M.G., Kantarcıoğlu M., Koytepe S., Ates B. Su Bazlı Poliüretanlar: Sentez ve Genel Bakış, *Putech* (Poliüretan Sanayi Dergisi), 2016, 8(29), 26-32.

3. TEZLER VE SEMİNERLER

3.1. Lisans Tezi: "Antibakteriyel Tekstiller", Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, 2015.

3.2. Yüksek Lisans Seminer Konusu: "Akıllı Malzemeler ve Tekstil Endüstrisindeki Uygulamaları", İnönü Üniversitesi, 2017.