

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBONHİDRAT İÇEREN ALİFATİK YAPIDAKİ POLİÜRETANLARIN
HAZIRLANMASI VE REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

KÜBRA ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2019

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBONHİDRAT İÇEREN ALİFATİK YAPIDAKİ POLİÜRETANLARIN
HAZIRLANMASI VE REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

KÜBRA ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2019

Tezin Başlığı: Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanların Hazırlanması ve Reolojik Davranışlarının İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Kübra Zengin

Sınav Tarihi: 08/01/2019

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI
İnönü Üniversitesi

Eş Danışman: Prof. Dr. Burhan ATEŞ
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Filiz UTLU KAR
Fırat Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Adil KOÇ
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü



Aileme

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum " Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanların Hazırlanması ve Reolojik Davranışlarının İncelenmesi " 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.

Kübra ZENGİN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBONHİDRAT İÇEREN ALİFATİK YAPIDAKİ POLİÜRETANLARIN HAZIRLANMASI VE REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Kübra Zengin

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

67 + x sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Ayşe SARİMEŞELİ PAÇACI

Poliüretanlar, mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra biyoyumlulukları nedeni ile de gün geçtikçe önemi artan polimerik malzemeler haline gelmiştir. Bu tez kapsamında karbonhidrat temelli polioller (glukoz, maltoz, nişasta), alifatik diizosiyanat (hekzametilendiizosiyanat) ve esneklik açısından iki farklı polietilen glikol (PEG200 ve PEG400) kullanılarak biyoyumlu poliüretanların sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Sentezlenen poliüretanlar FTIR, TGA ve DSC analizleri ile yapısal olarak tanımlanmıştır. Ayrıca elde edilen poliüretanların uygulama alanları için uygun olup olmadıklarının belirlenmesi için reolojik karakterizasyon vasıtasıyla viskoelastik davranışları incelenmiştir. 25 °C’de kütlece %5, 10 ve 15 fraksiyonlarında sentezlenmiş olan HMDI-PEG200 ve HMDI-PEG400 poliüretanlarının genel olarak depolama modüllerinin kayıp modüllerinden büyük olduğu saptanmıştır ($G' > G''$). Bu sonuç poliöl konsantrasyonu arttıkça elastikiyetin arttığını göstermektedir. HMDI-PEG200 kullanılarak yapılan poliüretan sentezlerinde %15 glukoz, maltoz ve nişasta konsantrasyonu için ortalama depolama modülleri sırasıyla 1.32×10^6 , 1.07×10^6 ve 6.37×10^5 Pa değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç en yüksek depolama modülünün glukoz içeren örneklerde elde edildiğini göstermektedir.

Sonuç olarak çalışmamızda sentezlediğimiz yüksek elastikiyetli poliüretan örneklerinin yapısal açıdan biyomedikal alanda kaplama malzemesi olarak kullanılabilecekleri ortaya konmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Poliüretan, reoloji, kayıp modülü, depolama modülü

ABSTRACT

MASTER THESIS

PREPARATION OF THE POLYURETHANE IN ALIFATIC STRUCTURE CONTAINING CARBOHYDRATE AND INVESTIGATION OF THE REOLOGICAL BEHAVIORS

Kübra Zengin

Inönü University
Graduate School Engineering Faculty
Department Of Chemistry Engineering

67 + x pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe SARİMEŞELİ PAÇACI

Polyurethanes have become increasingly important polymeric materials due to their both mechanical and physical properties and also biocompatibilities. In the scope of this thesis, it was aimed to synthesize and characterize biocompatible polyurethanes by using carbohydrate-based polyols (glucose, maltose, starch), aliphatic diisocyanate (hexamethylenediisocyanate) and, two different types of polyethylene glycol (PEG200 and PEG400) for flexibility.

The synthesized polyurethanes are structurally defined by FTIR, TGA and DSC analyses. In addition, the viscoelastic behaviors of the obtained polyurethanes was determined by rheological characterization in order to determine whether they are suitable for application areas. In general, the storage moduli of HMDI-PEG200 and HMDI-PEG400 polyurethanes which were synthesized at 25 °C by 5, 10 and 15% masses were found to be larger than the loss moduli ($G' > G''$). This result shows that the elasticity increases as the polyol concentration increases. In the polyurethane synthesis using HMDI-PEG200, the mean storage moduli for glucose, maltose and starch having the concentration value of 15% were respectively 1.32×10^6 , 1.07×10^6 ve 6.37×10^5 Pa. This result indicates that the highest storage modulus was obtained for the samples containing glucose.

As a result, it has been found that the synthesized polyurethane samples with high elasticity in our work is structurally suitable for the coating purposes of biomedical areas..

KEYWORDS: Polyurethane, rheology, loss module, storage module

TEŞEKKÜR

Yüksel lisans öğrenimim, tez çalışmam ve araştırma faaliyetlerimde; tecrübesi, bilgi birikimleri ve yardımlarıyla her noktada bana yol gösteren, çalışmalarına destek veren danışman hocam Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI' ya

Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen eş danışmanım Prof. Dr. Burhan ATEŞ' e ve Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE' ye

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen Dr. Merve Gökşin KARAASLAN' a

Son olarak başarılarım için benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bana her zaman güvenen ve yanımda olan çok kıymetli aileme sonsuz sabırlarından dolayı

Teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	ONUR SÖZÜ	
	ÖZET	i
	ABSTRACT	ii
	TEŞEKKÜR	iii
	İÇİNDEKİLER	iv
	SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
	ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
	ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.	Poliüretan.....	3
2.1.1.	Poliüretan sentezinde kullanılan hammaddeler.....	4
2.1.1.1.	İzosiyanatlar.....	4
2.1.1.2.	Polioller.....	5
2.1.1.3.	Zincir uzatıcılar.....	7
2.1.2.	Poliüretan sentezi.....	8
2.1.3.	Poliüretanların kullanım alanları.....	9
2.2.	Reoloji.....	10
2.2.1.	Newtonian akış.....	11
2.2.2.	Newtonian olmayan akış.....	13
2.2.2.1.	Zamandan bağımsız akış davranışları.....	15
2.2.2.1.1.	Psödoplastik akışkanlar.....	15
2.2.2.1.2.	Dilatant akışkanlar.....	15
2.2.2.1.3.	Viskoplastik akışkan.....	15
2.2.2.2.	Zamana bağımlı akış davranışları.....	16
2.2.2.2.1.	Tiksotropik akışkanlar.....	16
2.2.2.2.2.	Reopektik akışkanlar.....	16
2.2.3.	Reolojik modeller.....	17
2.2.3.1.	Bingham modeli.....	17
2.2.3.2.	Herschel-Bulkley modeli.....	18
2.2.3.3.	Casson modeli.....	19
2.2.3.4.	Cross modeli.....	20
2.2.4.	Viskoelastisite.....	20
2.2.5.	Polimerlerin reolojik özellikleri.....	25
2.3.	Literatür Özeti.....	29
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1.	Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	32
3.2.	Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3.	Karbonhidrat Temelli Poliüretan Sentezi.....	33
3.4.	Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Yapısal Karakterizasyonu.....	34
3.5.	Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Termal Karakterizasyonu.....	34
3.6.	Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Reolojik Karakterizasyonu.....	35
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1.	PEG200 Kullanılarak Sentezlenen Poliüretanların Karakterizasyonu.....	36

4.1.1.	HMDI-PEG200-G poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	36
4.1.2.	HMDI-PEG200-M poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	40
4.1.3.	HMDI-PEG200-N poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	43
4.2.	PEG400 Kullanılarak Sentezlenen Poliüretanların Karakterizasyonu.....	45
4.2.1	HMDI-PEG400-G poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	45
4.2.2.	HMDI-PEG400-M poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	49
4.2.3.	HMDI-PEG400-N poliüretan yapılarının karakterizasyonu.....	52
4.3.	Poliüretanın Reolojik Karakterizasyonları.....	55
4.3.1.	PEG200 kullanılarak sentezlenen poliüretanların reolojik karakterizasyonu.....	55
4.3.2.	PEG400 kullanılarak sentezlenen poliüretanların reolojik karakterizasyonu.....	57
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	59
6.	KAYNAKLAR.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\dot{\gamma}$	Kayma (deformasyon) hızı (1/s)
A	Alan (m ²)
DMF	N,N-Dimetilformamit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
dy	Plakalar arası mesafe (m)
E	Elastisite modülü
F	Kuvvet (N)
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
G'	Depolama (elastik) modülü
G''	Kayıp (viskoz) modülü
G*	Kompleks modül
HMDI	Hekzametilen diizosiyanat
K	Kıvamlılık
n	Viskozite indeksi
PEG	Poli(etilen glikol)
PU	Poliüretan
t	Zaman
tan δ	Kayıp tanjantı
TGA	Termogravimetrik Analiz
V	Hız (m/s)
α	Reolojik sabit
δ	Faz açısı
η	Dinamik viskozite
η_{ω}	Sonsuz kayma viskozitesi
η_0	Sıfır kayma viskozitesi
η_g	Görünür viskozite
λ	Deformasyon
ν	Kinematik viskozite
ρ	Yoğunluk
τ	Kayma gerilimi (N/ m ²)
τ_0	Minimum kayma gerilimi
HMDI-PEG200-%5-G	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 glukoz ve, %95 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%10-G	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 glukoz ve, %90 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%15-G	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 glukoz ve, %85 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%5-M	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 maltoz ve, %95 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%10-M	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 maltoz ve, %90 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%15-M	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 maltoz ve, %85 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%5-N	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 nişasta ve, %95 PEG200 ihtiva eden poliüretan
HMDI-PEG200-%10-N	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 nişasta ve, %90 PEG200 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG200-%15-N

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 nişasta ve, %85 PEG200 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%5-G

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 glukoz ve, %95 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%10-G

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 glukoz ve, %90 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%15-G

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 glukoz ve, %85 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%5-M

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 maltoz ve, %95 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%10-M

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 maltoz ve, %90 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%15-M

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 maltoz ve, %85 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%5-N

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %5 nişasta ve, %95 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%10-N

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %10 nişasta ve, %90 PEG400 ihtiva eden poliüretan

HMDI-PEG400-%15-N

Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen %15 nişasta ve, %85 PEG400 ihtiva eden poliüretan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Üretan oluşumu için reaksiyon şeması.....	3
Şekil 2.2.	Biyolojik bazlı poliüretan ürün pazarı.....	3
Şekil 2.3.	Poliüretanın yapısal bölümleri.....	4
Şekil 2.4.	İzosiyanat ve alkolün reaksiyonu.....	8
Şekil 2.5.	Tek adım ve ön polimer prosesi akım şeması	9
Şekil 2.6.	İki plaka arasında akışkanın hareketi.....	12
Şekil 2.7.	Newtonyen olmayan akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri.....	14
Şekil 2.8.	Zamandan bağımsız ve zamandan bağımlı Newtonyen olmayan akışlar.....	15
Şekil 2.9.	Tiksotropik ve reopektik akış davranışları.....	16
Şekil 2.10.	Elastik bir malzemeyi temsil eden yay.....	21
Şekil 2.11.	Viskoz bir malzemeyi temsil eden sönümleyici.....	21
Şekil 2.12.	Sünme (Creep) testi ve bir Voigt modeli.....	22
Şekil 2.13.	Gerilim gevşeme (Stress relaxation) testi ve Maxwell modeli	22
Şekil 2.14.	a) Çapraz bağlı polimerlerin stress relaxation eğrisi b) Üç elementli model.....	23
Şekil 2.15.	a) Çapraz bağlı olmayan polimerlerin stress relaxation eğrisi. b) Dört elementli model.....	23
Şekil 2.16.	Sinusoidal gerilim uygulanmış A) ideal elastik katılar (Hookean), B) viskoelastik materyaller ve C) ideal viskoz sıvılar (Newtonian) için gerilme ve gerilim arasındaki ilişki	24
Şekil 2.17.	Polimerlere ait elastikiyet- viskozite diyagramı.....	26
Şekil 2.18.	Polimerik bir sıvının salınım deneyinde göstermiş olduğu kompleks modüldeki rejimler.....	27
Şekil 2.19.	Polimerlerin molekül ağırlığındaki artış ile kauçuksu bölgede artış.....	28
Şekil 2.20.	Çeşitli polimer tiplerinin düşük frekanslardaki yanıtı.....	29
Şekil 4.1.	HMDI-PEG200-G' ya ait şematik gösterim.....	36
Şekil 4.2.	HMDI-PEG200-G' ya ait FTIR spektrumları.....	37
Şekil 4.3.	HMDI-PEG200-G' ya ait TGA termogramları	38
Şekil 4.4.	HMDI-PEG200-G' ya ait DSC termogramları.....	39
Şekil 4.5.	HMDI-PEG200-M' ya ait şematik gösterim.....	40
Şekil 4.6.	HMDI-PEG200-M' ya ait FTIR spektrumları.....	40
Şekil 4.7.	HMDI-PEG200-M' ya ait TGA termogramları	41
Şekil 4.8.	HMDI-PEG200-M' ya ait DSC termogramları.....	42
Şekil 4.9.	HMDI-PEG200-N' ya ait şematik gösterim.....	43
Şekil 4.10.	HMDI-PEG200-N' ya ait FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.11.	HMDI-PEG200-N' ya ait TGA termogramları	44
Şekil 4.12.	HMDI-PEG200-N' ya ait DSC termogramları.....	45
Şekil 4.13.	HMDI-PEG400-G' ya ait şematik gösterim.....	46
Şekil 4.14.	HMDI-PEG400-G' ya ait FTIR spektrumları.....	46
Şekil 4.15.	HMDI-PEG400-G' ya ait TGA termogramları	47
Şekil 4.16.	HMDI-PEG400-G' ya ait DSC termogramları.....	48
Şekil 4.17.	HMDI-PEG400-M' ya ait şematik gösterim.....	49
Şekil 4.18.	HMDI-PEG400-M' ya ait FTIR spektrumları.....	49
Şekil 4.19.	HMDI-PEG400-M' ya ait TGA termogramları	51
Şekil 4.20.	HMDI-PEG400-M' ya ait DSC termogramları.....	51

Şekil 4.21.	HMDI-PEG400-N' ya ait şematik gösterim.....	52
Şekil 4.22.	HMDI-PEG400-N' ya ait FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.23.	HMDI-PEG400-N' ya ait TGA termogramları	53
Şekil 4.24.	HMDI-PEG400-N' ya ait DSC termogramları.....	54
Şekil 4.25.	HMDI-PEG200-G için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	55
Şekil 4.26.	HMDI-PEG200-M için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	55
Şekil 4.27.	HMDI-PEG200-N için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	56
Şekil 4.28.	HMDI-PEG400-G için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	57
Şekil 4.29.	HMDI-PEG400-M için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	57
Şekil 4.30.	HMDI-PEG400-N için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.	58



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar.....	5
Çizelge 2.2.	Poliüretan sentezinde kullanılan polioller.....	6
Çizelge 2.3.	Zincir Uzatıcılar.....	8
Çizelge 3.1.	Sentez çalışmasında kullanılan polioller.....	32
Çizelge 3.2.	Sentez çalışmasında kullanılan izosiyanat.....	33
Çizelge 3.3.	Sentezlenen poliüretanların kodları.....	34
Çizelge 5.1.	Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen poliüretanlara ait ortalama depolama modülleri.....	61



1. GİRİŞ

Biyomalzeme bilimi günümüzde büyük gelişmelerin olduğu bir bilim dalıdır. Biyomalzemeler temel olarak insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan biyolojik sıvılarla temas halinde biyoteknoloji alanında önemli materyallerdir. Özellikle dünya nüfusunun giderek yaşlanması ve tedaviye olan ihtiyacın artması biyomalzemeleri medikal alanda önemli bir yere ulaştırmıştır. Bu nedenle son yıllarda biyomalzeme geliştirme alanı oldukça yoğun ilgi görmektedir.

Günümüzde kullanılmakta olan biyomalzemeler; metalik, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılır. Her malzeme sınıfın kendine göre avantajı ve dezavantajı mevcuttur. Son yıllarda bu malzeme sınıfları arasında en çok kullanılan ise polimerlerdir. Polimerik malzemeler, sonda ve yapay damar dokuları, kan pompa rezervuarları, kan diyalizleri için membran, nakledilebilir göz lensleri, drenaj hortumları, kemik çimentosu, biyomedikal cihaz kaplamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedeni yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilmesi ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Biyomalzeme alanında polimerler materyaller olarak poliüretanlar (PU) en yaygın sınıfı oluşturmaktadır.

Poliüretanlar temel yapılarında üretan grubu içeren çok geniş bir polimer ailesidir. Poliüretanlar, elastomerler, yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik fiberler, medikal implantlar, esnek ve esnemeyen köpükler, contalar ve kaplama malzemesi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Poliüretanlar sert segment ve yumuşak segment ünitelerinden oluşmaktadır. Yumuşak segmentler poliollerden oluşur ve poliüretana elastomerik özellik kazandırır. Poliüretanın sert segment kısmı ise diizosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur. Bu kısım diizosiyanat içerdiğinden poliüretanın mekanik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Poliüretan sentezinde hem diizosiyanat bileşeni hem de poliollerden oluşur. Bu sayede geliştirilecek biyomalzemede istenilen özelliklerin oluşturulması ayarlanabilmekte ve istenilen özellikler elde edilebilmektedir. Bu özellik biyomalzeme alanında poliüretanların yaygın olarak tercih edilmesindeki en önemli nedenlerden biridir.

Poliüretanlar polimerleşme reaksiyonu gerçekleşikten ve yapıda monomerik izosiyanat kalıntısı kalmadığı durumlarda oldukça stabil ve biyoyumlu yapıda polimerlerdir. Özellikle alifatik yapıda diizosiyanatlar ile oluşturulan poliüretanlar

oldukça yüksek biyouyumluluğa sahiptir. Bu nedenle alifatik yapıdaki poliüretanlar biyomalzeme olarak çok fazla tercih edilmektedirler. Biyomalzemeler vücuda implante edildiğinden uygulandığı bölgeye göre yumuşaklık ve esneme kriterleri önemli parametrelerdir. Bu nedenle alifatik yapıda ve biyomalzeme olarak kullanılacak poliüretanın reolojik özellikleri önemlidir. Sabit gerilim altında poliüretanların frekansa bağlı olarak depolama ve kayıp modülleri hesaplanarak elastikyetleri hakkında yorum yapılabilmektedir.

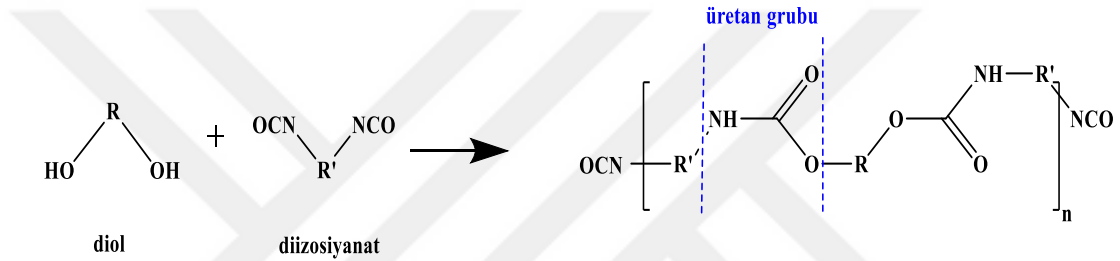
Bu çalışmanın amacı karbonhidrat ve PEG temelli polioller ve alifatik diizosiyanat kullanılarak hazırlanan poliüretanların yapısal ve reolojik karakterizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Yapısal olarak FTIR ve termal karakterizasyonlarına bakılmış ve reolojik olarak ise depolama ve kayıp modüllerinin frekansa bağımlılığı incelenmiştir. Bu çalışma ticari olarak önemi olabilecek farklı yapıda poliüretanların biyomalzeme olarak kullanılmaların da yol gösterici olan reolojik özellikler üzerinde odaklanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Poliüretan

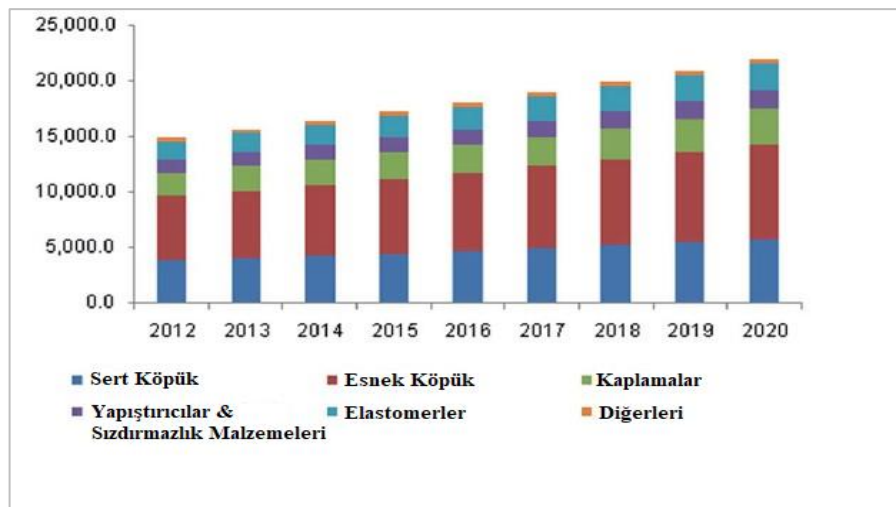
Poliüretanlar (PU), yapılarında üretan grubu içeren organik bileşiklerdir. Bunlar poliöl grubu ile izosiyanatın ekzotermik olarak reaksiyona girmesi sonucunda oluşur. 1937 yılında Alman bilim adamı Otto Bayer ilk kez diizosiyanatın (1,6-diizosiyanatoheksan), diol (1,4-bütandiol) ile reaksiyonu sonucu poliüretan elde etmiştir (Krol, 2007).

Üretan grubu PU'ların tekrarlayan birimi olup hidroksil (-OH) ve izosiyanatın (-NCO) reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Zia vd., 2014). Üretan oluşumunun temel reaksiyonu Şekil 2.1' de gösterilmektedir.



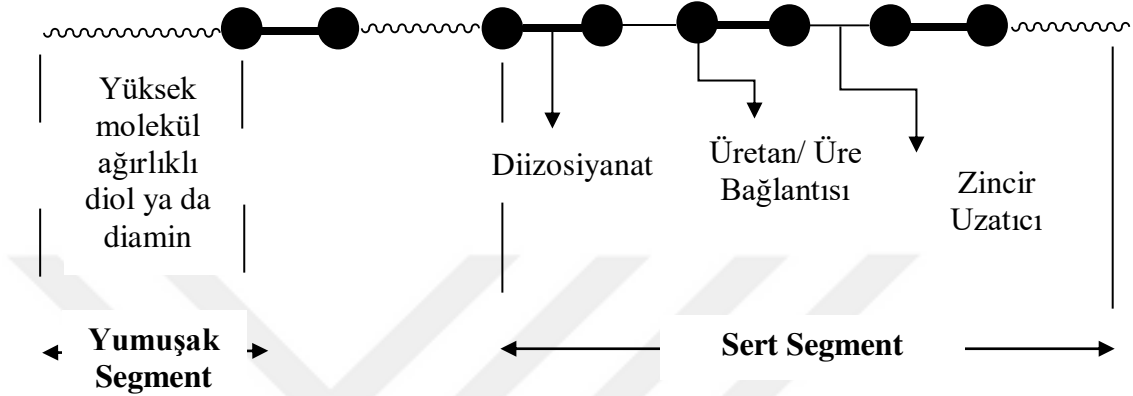
Şekil 2.1. Üretan oluşumu için reaksiyon şeması (Chattpodhyay ve Webster, 2009)

Poliüretanlar, elastomerler, yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik fiberler, contalar, esnek ve esnemeyen köpükler, kaplama malzemesi olarak ve sert plastik yapımında kullanılmaktadır (Szycher, 2013). Dünyada 2020 yılına kadar tahmin edilen poliüretan türleri Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2. Biyolojik bazlı poliüretan ürün pazarı (2012-2020) (Anonymous. 27 Feb, 2017).

Poliüretanlar, yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Yumuşak segmentler poliollerden oluşmaktadır ve poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Poliüretanın sert segment kısmı ise diizosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşmaktadır. Sert segment kısmı diizosiyanattan oluştuğu için poliüretanın mekanik özelliği hakkında bilgi verir. Şekil 2.3’de poliüretanın yapısal bölümleri gösterilmiştir (Gültekin, 2006; Corcuera vd., 2010).



Şekil 2.3. Poliüretanın yapısal bölümleri

Poliüretanların çapraz bağlanma miktarı malzemenin yapısını ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Poliüretan yapısındaki çapraz bağlanma oranını artırdıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artış olur. Malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu sebeplerden ötürü istediğimiz ürünü elde etmek için sert ve yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarını uygun olarak belirlemek gerekir (Tsai, 1998; Sriram, 2005).

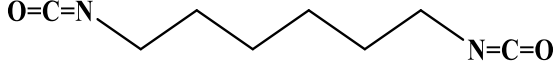
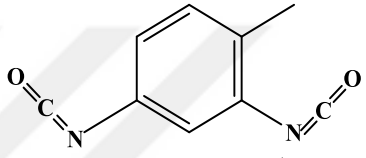
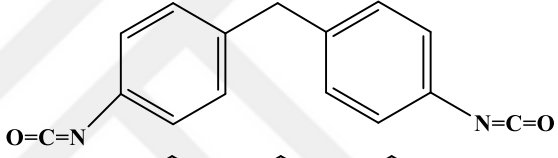
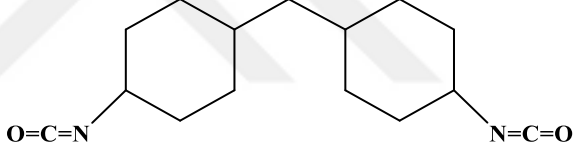
2.1.1. Poliüretan sentezinde kullanılan hammaddeler

2.1.1.1. İzosiyanatlar

PU sentezinde ana bileşen olarak izosiyanatlar kullanılır ve yapılarında açık $-N=C=O$ grubu içermektedir (Mutlu, 2008). PU kaplamalarını hazırlamak için kullanılan çok fonksiyonlu izosiyanatlar; aromatik, alifatik, sikloalifatik veya çok halkalı yapıda olabilir. Aromatik izosiyanatlar alifatik veya sikloalifatik diizosiyanatlara göre daha yüksek reaktiviteye sahiptir. Farklı diizosiyanatlar PU özelliklerine farklı şekilde katkıda bulunur. Örneğin; aromatik diizosiyanatlar alifatiklere kıyasla daha sert PU vermekte bunun yanında oksidatif ve ultraviyole

stabiliteeri daha dūřūktūr (Chattopadhyay, 2007). Poliūretan sentezinde en çok kullanılan aromatik izosiyanatlar 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI)'dır. Hekzametilendiizosiyanat (HMDI) ve 4,4'-diizosiyanodisikloheksilmetan poliūretan sentezinde en çok tercih edilen alifatik izosiyanatlardır. PU sentezinde yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar izelge 2.1' de verilmiřtir.

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar

İzosiyanat Adı	Yapısı
Hekzametilendiizosiyanat	
Toluen diizosiyanat	
4,4'-difenilmetan diizosiyanat	
4,4'-diizosiyanodisikloheksilmetan	

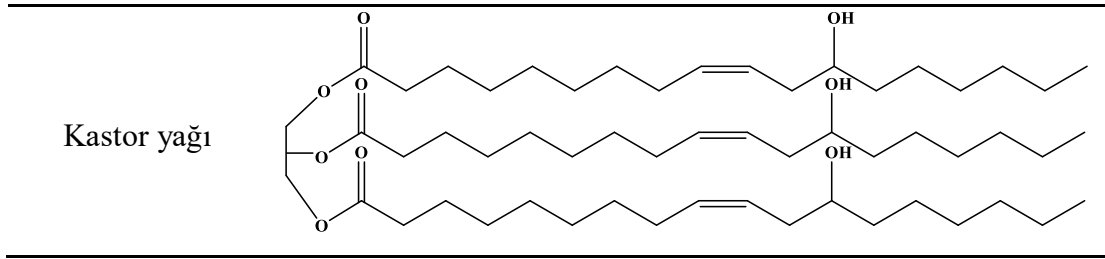
2.1.1.2. Polioller

PU sentezinde kullanılan polioller bileřikleri; ester, eter, amid ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içerir. Poliollerin molekūl ağırlıkları ve çapraz baėlanma derecesine gōre PU' ların ōzellikleri deėiřmektedir. Yūksek oranda dallanmıř polioller poliūretana yūksek termal mukavemet kazandırırken, daha az dallanmıř polioller iyi bir esneklik ve kimyasal stabilite kazandırmaktadır. Biyobazlı sistemlerde hint yaėı, soya yaėı gibi yaė asidi tūrevleri, glukoz, sūkroz, maltoz gibi karbondhidrat řekerler ve tanin gibi polifenol kaynaklı bileřikler kullanılmaktadır (Ateř, 2015). Çizelge 2.2'de PU sentezinde yaygın olarak kullanılan polioller gōsterilmiřtir.

Çizelge 2.2. Poliüretan sentezinde kullanılan polioller

Poliol Adı	Yapı
Maltoz	
Sükroz	
Polieten glikol	
Polipropilen glikol	
Polifenol	
Poliester poliöl	
Polieter poliöl	
Gliserin	

Çizelge 2.2. (devamı)



2.1.1.3. Zincir uzatıcılar

PU sentezinde izosiyanat ve poliollerin yanında düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır. Zincir uzatıcılar poliüretanın sert kısmının uzunluğunun, hidrojen bağları yoğunluğunun ve molekül ağırlığının artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Zincir uzatıcı kullanılmadan sentezlenen poliüretanlar, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur ve mikrofaz ayrımı görülmemektedir.

PU sentezinde kullanılan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılır;

- Alifatik diol ya da diamin
- Aromatik diol ya da diamin

Genellikle alifatik zincir uzatıcılarla elde edilen poliüretanlar, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlere göre daha yumuşak malzeme üretimi sağlar (Yıldız, 2016; Joshi, 2009). 1,4 bütandiol, etilen diamin, etilen glikol, heksandiol ve 4,4' metil bis (2-kloranilin) ticari olarak en çok kullanılan zincir uzatıcılardır.

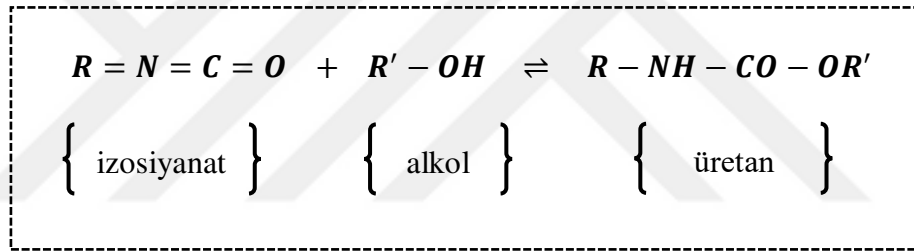
Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir uzatıcılara göre daha aktiftir ve diaminler kullanılarak sentezlenen poliüretanlar eşdeğer diol zincir uzatıcılarla hazırlanmış poliüretanlara göre daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. Bunun nedeni, sert kısmın (üre zinciri) hidrojen bağı yoğunluğunun fazla olmasıdır. Ancak aynı sebeplerden dolayı, diamin zincir uzatıcılarla yapılmış poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çözücüler içinde daha az çözünürler. Ayrıca elektron delokalizasyonundan dolayı, aromatik zincir uzatıcının aktifliği alifatiklere göre daha düşüktür (Lamba, 1998; Ferguson, 1976; Altıntaş, 2012). Aşağıdaki Çizelge 2.3'de zincir uzatıcının bazı örnekleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Zincir Uzaticılar

Zincir Uzaticılar	Yapı
Etilen glikol	
1,4-bütandiol	
1,6-heksandiol	
Etilen diamin	

2.1.2. Poliüretan sentezi

Poliüretanların sentezi genellikle izosiyanat ve alkollerin reaksiyonu sonucunda karbamat bağlantılarının oluşumu ile olur;

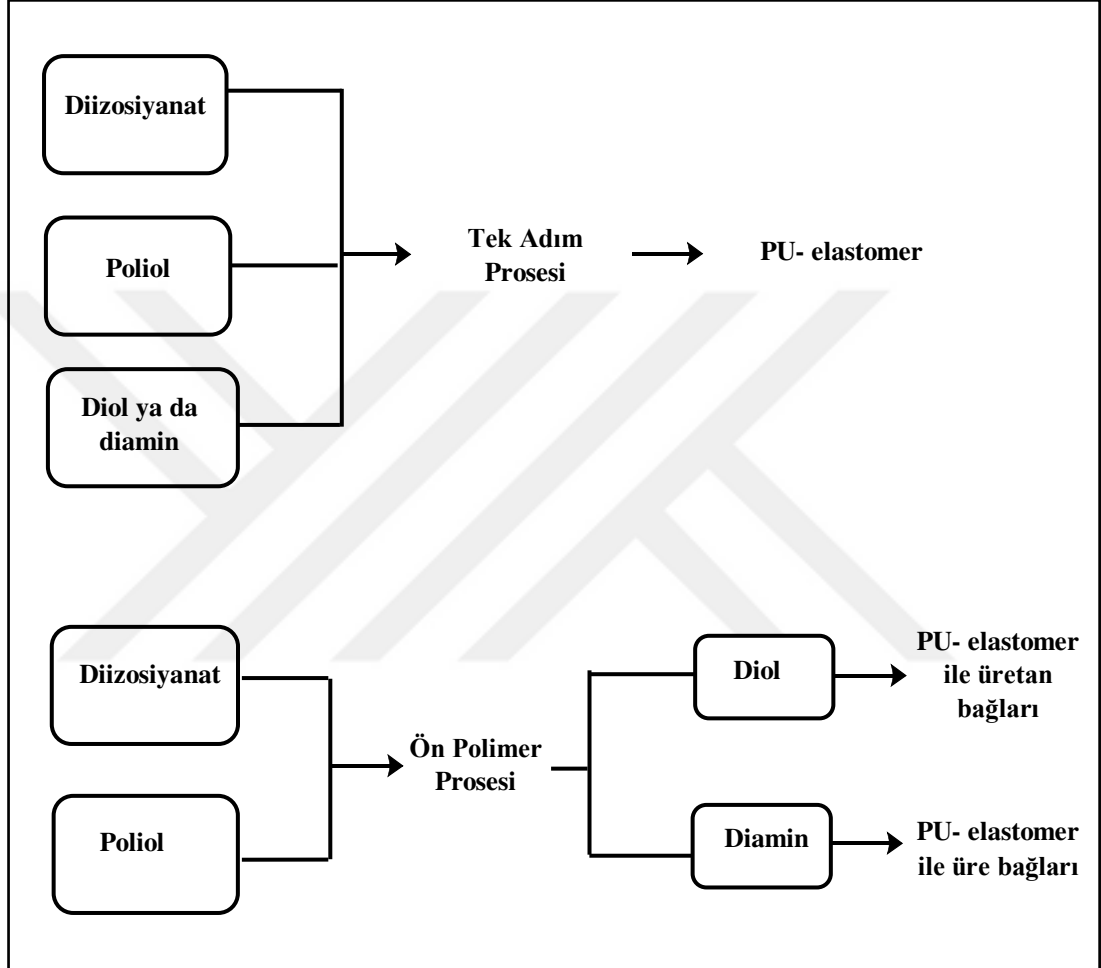


Şekil 2.4. İzosiyanat ve alkolün reaksiyonu

Poliüretan sentezi tek adım metodu ve ön polimer metodu prosesleri kullanılarak gerçekleştirilir (Şekil 2.5). Genellikle reaksiyon sıcaklıkları 70-80 °C aralığında olur.

Tek adım prosesinde poliöl, diizosiyanat ve zincir uzatıcı aynı anda tepkime ortamına koyularak polimer elde edilir. Ön polimer prosesi ise iki aşamalıdır. Bu proseste ilk önce poliöl ve diizosiyanat tepkimeye girerek molekül ağırlığı 15000-20000 arasında olan bir polimer oluşturulur. Oluşan bu polimere ön polimer adı verilir. Bu ön polimer viskoz bir sıvı ya da erime noktası düşük katıdır. İkinci aşamada son ürünün özelliğine göre zincir uzama aşaması ya da çapraz bağlanma olarak adlandırılabilir. Bu aşamada diöl ya da diamin gibi düşük molekül ağırlıklı zincir uzaticıların daha ileri tepkimeleriyle yüksek molekül ağırlıklı son ürün elde edilir. Tepkimelerde katalizörde kullanılabilir. Ön polimer metoduyla elde edilen polimerin yapısı tek adım metoduyla elde edilen polimer yapısına göre daha düzenlidir. Bunun nedeni diizosiyanat ve poliölün ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturup

ardından zincir uzatıcının eklenmesidir. Bu yüzden polimer zinciri “hard-soft-hard” şeklinde dizilirken tek adım prosesinde gelişigüzel dizilmektedir (Krol, 2007; Saçak, 2005; Vipin, 2009).



Şekil 2.5. Tek adım ve ön polimer prosesi akım şeması

2.1.3. Poliüretanların kullanım alanları

PU'lar modern yaşamda pek çok alanda kullanılmaktadır. Tıp, otomotiv ve sanayi alanlarında yaygın bir kullanım alanı bulmuş olan bir polimer sınıfını temsil etmektedir. PU'lar mobilya, kaplama, yapıştırıcı, inşaat malzemesi, elyaf, keçe, boya, elastomer ve sentetik deri gibi ürünlerde bulunabilir.

PU'lar sahip oldukları mükemmel özelliklerinden dolayı daha önce kullanılan birçok polimerin yerini almaktadır. Otomotiv üreticileri araba koltuklarında ve iç dolgu malzemelerinde düşük yoğunluk ve yüksek esnekliğe sahip olmasından dolayı poliüretan köpükleri kullanmaktadırlar. Ayrıca yağ, su ve çözücülerin bozunmaya karşı direncinin iyi olması sebebiyle pek çok plastiğin yerini almaktadır. Kaplama olarak, endüstride birçok maddeye mükemmel yapışma, aşınma direnci, elektriksel özellikleri ve hava koşullarına karşı dayanıklılık sergilerler (Howard, 2002).

İnşaat sektöründe poliüretan köpükler metal, kağıt, plastik veya ahşap arasına sıkılmada önemli rol oynar. Bu tür malzemeler daha sonra polistiren köpük, cam elyafı veya maden yünü gibi diğer yalıtım malzemeleriyle birlikte kullanıldığında geleneksel tuğla, beton, ahşap veya metal yapıların yerini alabilir (Anonymous. 26 Feb, 2018).

Poliüretanlar darbe ve aşınmalara karşı yüksek bir direnç göstermiş olduğundan dolayı kaplama malzemesi olarak dans ve jimnastik salonlarında zemin kaplaması olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boru hatlarının korozyona karşı korunmasında, otomotiv denizcilik ve havacılık malzemelerinde kullanılmaktadır (Hoşgör, 2011).

2.2. Reoloji

Reoloji terimi Yunanca rheo (akış) ve logy (bilim) terimlerinden türemiştir. Reoloji terimi tam anlam olarak “akış bilimi” dir. Reoloji sıvıların akış özelliklerini ve katıların deformasyonu ile ilgilenmektedir (Mezger, 2006).

Reoloji teriminin tanımı 1922 yılında Amerikan Reoloji Derneği tarafından maddenin deformasyonu ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalı olarak kabul edilmiştir. Kelime olarak ise Hindistan Lafayette Üniversitesi’nden Prof. Dr. Eugene C. Bingham tarafından 1928 yılında bulunmuş bir terimdir (Barnes, vd., 1998).

Katılar elastik bir yapıya sahip olduğu için uygulanan bir gerilimi karşılarken sıvılar elastik bir yapıya sahip olmadığından dolayı uygulanan bir gerilim altında sürekli olarak şekil değiştirirler. Yani gerek katı olsun gerek sıvı olsun her malzemeye gerilim uygulandığında şekil değiştirmektedir (Deshpande, vd., 2010). Reoloji, Newtonian olmayan akışkanların kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsamaktadır (Cimbala ve Çengel, 2006).

Reolojinin amacı malzemenin özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamayı sağlamaktır. Reolojik davranışın iki uç örneği Newtonian (completely viscous) ve Hooken (completely elastic) malzemeleridir. Buda mekanik biliminin iki ana dalı olan

Akışkanlar Mekaniği ve Katılar Mekaniğini (mukavemet) oluşturur. Reolojistlerin esas uğraşları; Newton Akışkanları ve Hooken elastikleri değil, her ikisine ait özelliklerin bir arada bulunduğu viskoelastik malzemelerdir (Yılmaz, 2007).

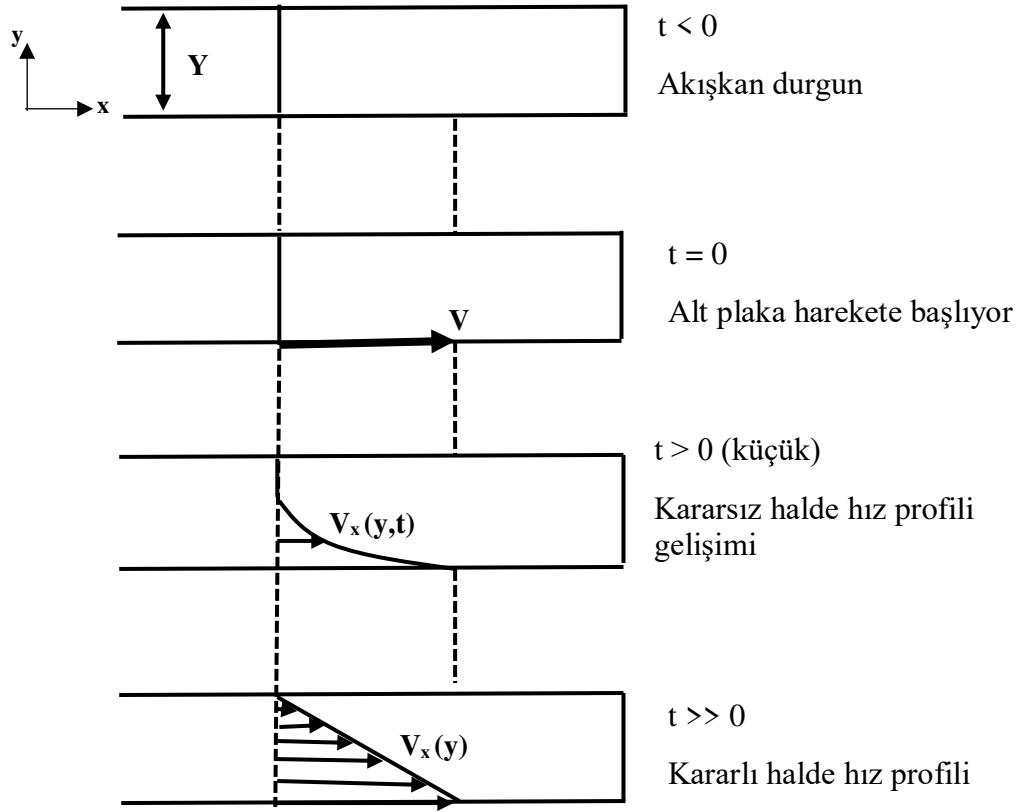
Akışkanlar her zaman basit moleküllerden oluşmamaktadır. Çok karmaşık yapıda moleküllerden oluşan polimer eriyikleri ve polimer çözeltileri buna en iyi örnek olarak verilebilir. Karmaşık moleküler yapıya sahip çözelti ve eriyiklerle, katı veya sıvı olarak birden fazla fazdan oluşan çok fazlı akışkanların bu davranışı reoloji bilimi kapsamına girmekte ve en fazla araştırılan alanlardan biri olmaktadır (Yılmaz, 2007).

Akışkanlar, Newtonian ve Newtonian Olmayan akışkanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

2.2.1. Newtonian akış

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi aralarında belirli bir dy mesafesi olan iki plaka arasında bir Newton tipi akışkan olduğunu düşünelim. Üstteki plaka sabit tutulurken, alttaki plaka $t = 0$ anında x yönünde sabit V hızında çekilmektedir. Başlangıçta, alttaki plakanın x yönündeki momentumunun bir kısmı plakanın hemen üstündeki akışkan tabakasına y yönünde aktarılacaktır. Bu akışkan tabakası da x yönünde harekete başlayacaktır ve sahip olduğu momentumun bir kısmını y yönünde daha üstteki akışkan katmanına aktaracaktır. Bu şekilde, başlangıçta x yönlü momentum y yönünde akışkan içinde aktarılmaya devam ederken, giderek daha üstteki akışkan katmanları x yönünde hareket etmeye başlayacaktır. Dolayısıyla, akışkan içindeki hız profili zamanla değişecektir. Bu kararsız hal sürecidir. Fakat yeterli zaman geçtikten sonra momentum aktarımı üst plakaya ulaşacak, hız profili iki plaka arasında tamamen gelişecek ve zamandan bağımsız olarak artık sabit kalacaktır. Bundan sonra artık kararlı hale ulaşmış olacaktır.

Kararlı hale ulaştıktan sonra, alttaki plakanın sabit V hızında hareket etmesini devam ettirmek için alt plakaya uygulanması gerekli olan kuvvet F ile gösterilebilir. Plakanın birim alanına uygulanan bu kuvvetin, plakanın üstündeki akışkanı x yönünde hareket ettirmek için gerektiğinden, akışkanın hız profilinin eğimi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir (Uysal, 2003).



Şekil 2.6. İki plaka arasında akışkanın hareketi

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi, kararlı halde hız profili doğrusal ise;

$$\frac{F}{A} \propto \frac{0 - V}{Y - 0} \Rightarrow \frac{F}{A} \propto -\frac{V}{Y} \quad (2.1)$$

ile ifade edilebilir. Belirli bir y konumundaki akışkan yüzeyine uygulanan kayma gerilimi (shear stress),

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

τ : Kayma gerilimi (N/m^2)

F : Kuvvet (N)

A : Alan (m^2)

şeklinde ifade edilmektedir. Hız ve plakalar arasındaki mesafenin birbirlerine oranı ise kayma hızı (shear rate) olarak ifade edilir ve

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} \quad (2.3)$$

$\dot{\gamma}$: Kayma hızı (1/s)

dV : Hız (m/s)

dy : Plakalar arası mesafe (m)

olarak ifade edilir. Elde edilen kayma gerilimin kayma hızına oranı viskozite olarak tanımlanır. Yani viskozite akışa karşı akışkanın göstermiş olduğu direnç olarak ifade edilir. En yaygın ifadesiyle viskozite;

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. Çok düşük kayma hızlarında viskozite sıfır kayma viskozitesi (zero shear viscosity, η_0) olarak tanımlanır. Çok yüksek kayma hızı değerinde ise viskozite sabit olur ve sonsuz kayma viskozitesi (η_∞) adı verilmektedir. Denklem (2.4)'deki ifade aynı zamanda dinamik viskozite (mutlak viskozite) olarak ifade edilirken, kinematik viskozite ise dinamik viskozitenin aynı sıcaklıktaki yoğunluğuna bölünmesi ile elde edilir ve

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.5)$$

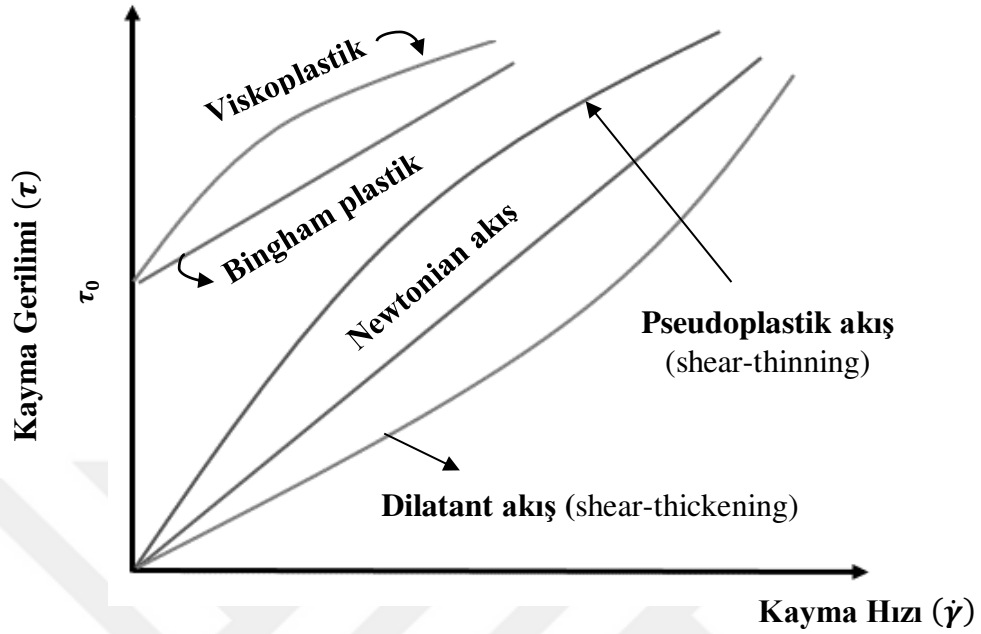
olarak ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008; Yeğiner, 2014).

2.2.2. Newtonian Olmayan Akış

Newtonian olmayan akışkanlar viskoziteyi oluşturan kayma geriliminin kayma hızına oranının sıfır ya da doğrusal olmadığı akışkan türüdür (Chhabra ve Richardson, 2008; Björn 2012). Newtonian olmayan akışkanlarda viskoziteyi etkileyen akış koşulu kayma hızıdır ve kayma hızına göre yapılan sınıflandırma Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

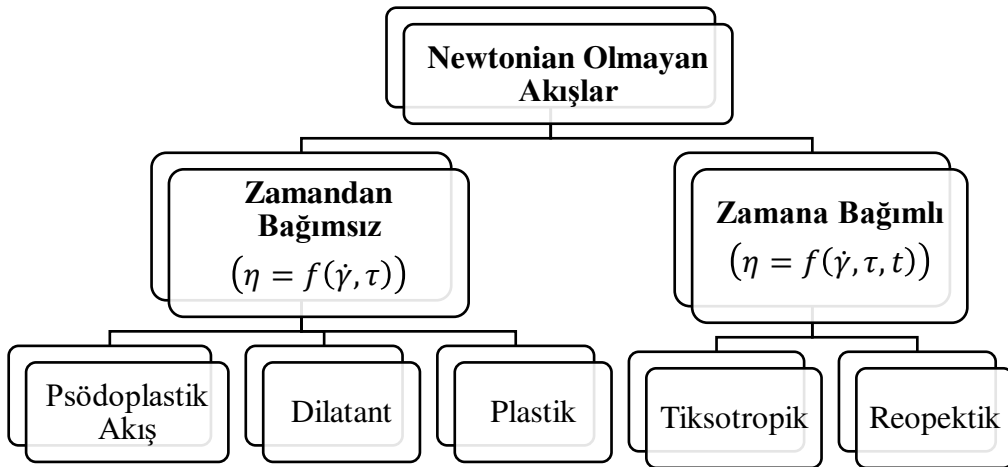
Kayma hızı ile kayma gerilmesi arasındaki değişimi gösteren eğrinin eğimi, akışkanın kayma hızına karşılık gelen görünür viskozitesine (apparent viscosity)

eşittir. Görünür viskozite (η_g) kayma geriliminin kayma hızına bölünmesi ile elde edilmektedir.



Şekil 2.7. Newtonian olmayan akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri

Newtonian olmayan akışkanlarda doğrusal olmayan veya doğrusal olup orjinden geçmeyen bir değişim vardır. Kayma hızına yani şekil değiştirme hızına bağlı olarak viskozitesi değişen akışkan türlerini; “incelen akışkanlar” (pseudoplastic ya da shear-thinning), “kalınlaşan akışkanlar” (dilatant ya da shear-thickening) ve “viskoplastik akışkanlar” şeklinde üç farklı akış karakterine göre sınıflandırabiliriz (Bird vd., 1960; Balık, 2007). Newtonian olmayan akışlar Şekil 2.8’de gösterildiği gibi kendi içinde zamandan bağımlı ve zamandan bağımsız olarak iki gruba ayrılmaktadır.



Şekil 2.8. Zamandan bağımsız ve zamandan bağımlı Newtonian olmayan akışlar

2.2.2.1. Zamandan bağımsız akış davranışları

2.2.2.1.1. Psödoplastik (Sözde plastik) akışkanlar

Psödoplastik zamana bağlı olmayan Newtonian olmayan akışkan çeşidi olup yalancı plastik veya sözde plastik olarak adlandırılan ve kayma incelmesi (shear-thinning) olarak da ifade edilen akışkan çeşididir. Viskozite indeksi birden küçükse ($n < 1$), kayma gerilimi ve deformasyon hızı (kayma hızı) arttıkça akışkanın görünür viskozitesinde azalma olur. Deformasyon hızı azaldığı zaman akışkanın kayma geriliminin ilk değerinden sapmadığı akışkanlardır. Newtonian olmayan akışkanların büyük bir kısmı bu sınıftadır ve polimer çözeltileri veya eriyikleri, gres yağları, nişasta süspansiyonları, mayonez, biyolojik akışkanlar, deterjanlar, bazı ilaçların dağılım ortamlarını ve boyaları içerirler (Chhabra ve Richardson, 2008; Geankoplis, 2011; Helvacı ve Peker, 2013).

2.2.2.1.2. Dilatant akışkanlar

Dilatant akışkanlar akma gerilimi (yield stress) göstermedikleri için Psödoplastik akışkanlara benzerler ve ayrıca kayma kalınlaşması (shear-thickening) da denir (Gan, 2012). Dilatant akışkanlarda viskozite indeksi $n > 1$ 'dir ve kayma gerilimi ve kayma hızı (deformasyon hızı) arttıkça akışkanın görünür viskozitesi artmaktadır. Bu tip akış davranışlarına süspansiyonlar, yağlı boyalar, bazı tahıl unu-şeker çözeltileri, ıslak sahil kumu, su içinde nişasta, ve su içinde potasyum silikat örnek olarak verilebilir (Barnes, 1998; Geankoplis, 2011). Bu akışkan tipinde viskozite artışı, ölçüm sırasında akışkan ortamına uygulanan kayma gerilimi altında dağılmış fazı oluşturan tane veya damlaların sayıca artmasından kaynaklanmaktadır (Helvacı ve Peker, 2013). Dilatant davranışta akışkan elemanları arasında sıkı bir yerleşme vardır. Parçacıklar arasındaki boşluk kayma hızının artmasıyla artmaktadır. Bu akış grafiği incelendiğinde kayma gerilimi ve deformasyon hızı grafiği iç bükey bir görünümündedir (Şekil 2.7). Kayma kalınlaşması uygulanan kayma geriliminden dolayı oluşan bir sonuçtur yani kayma ile yapısal birimlerin büyüklüklerindeki artmadan dolayı oluşmaktadır (Barnes, 1998).

2.2.2.1.3. Viskoplastik akışkan

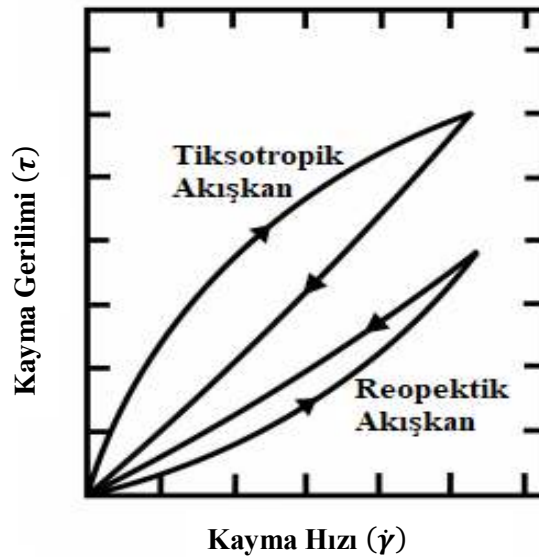
Bu akış tipinde akışkan akmaya başlamadan ya da deforme olmadan önce gerekli bir başlangıç akma gerilimi varlığıyla ifade edilir. Uygulanan gerilim başlangıç geriliminden daha yüksekse katı, daha düşükse lineer ya da lineer olmayan bir davranış

sergilerler. Eğer lineer bir ilerleme varsa Bingham Plastik, değilse sanki-plastik davranış görülmektedir (Yeğiner, 2014).

2.2.2.2. Zamana bağımlı akış davranışları

2.2.2.2.1. Tiksotropik akışkanlar

Tiksotropi zamana bağlı kayma incelmesi özelliği gösteren Non- Newtonian olmayan akış türüdür. Tiksotropik akışkanların viskozitesi zamanla azalmaktadır (Izdebska ve Thomas, 2016). Bu akışkanlar, sabit bir kayma hızında zamana bağlı olarak kayma geriliminde tersinir bir azalma gösterirler (Şekil 2.9). Bu kayma gerilimi kayma hızına bağlı olarak sınırlayıcı bir değere yaklaşır (Geankoplis, 2011). Tiksotropik akışkanlar deformasyondan sonra dinlenmeye bırakılırsa başlangıçtaki yapılarını ya tamamen ya da kısmen geri kazanabilirler. Buna en güzel örnek ketçaptır. Karıştırıldığında ya da çalkalandığı zaman ketçap incelir ve bir süre dinlenmeye bırakıldığında tekrar eski haline yani viskozitesine döner (Url-3). Tiksotropik akışkanlara örnek olarak bazı polimer çözeltileri, yağ, yoğurt, bazı gıda maddeleri ve boyalar verilebilir (Geankoplis, 2011).



Şekil 2.9. Tiksotropik ve Reopektik akış davranışları

2.2.2.2.2. Reopektik akışkanlar

Reopektik davranış tiksotropik akışkanların tersi ya da negatif tiksotropi olarak isimlendirilmektedir. Reopektik davranışta sabit gerilim altında viskozite zamanla

artış gösterirken, tersinir özellik gösterdiğinden uygulanan gerilim kaldırıldığında eski haline tekrar dönebilmektedir (Şekil 2.9). Bu akışkan tipine örnek olarak yağlayıcılar, kireç taşı, insan vücudunda bulunan eklem sıvıları, bentonit kil süspansiyonları, belirli kolloidal erikler, ve jips süspansiyonları örnek olarak verilebilir (Chhabra, 2010).

2.2.3. Reolojik modeller

2.2.3.1. Bingham modeli

Akışkanın yapısı karmaşık bir hale gelince viskozite gibi tek bir parametre kayma gerilimi ve deformasyon hızı arasındaki ilişkiyi açıklamakta yeterli olmamaktadır. İkinci parametre ya akışkanın yapısının kalıcı bir deformasyona uğrayabilmesi için gereken minimum gerilim (τ_0), veya akışkanın viskozitesinin uygulanan kayma gerilimi ile ne ölçüde etkilendiğini gösteren indis (n) şeklindedir. Bu iki sabitin bilinmesi, Bingham akışkanlarında (τ_0, η) ve üstel kurala uyan akışkanlarda (K, n) reolojik özelliklerin tamamen tanımlanabilmesinde yeterli olabilir. Üstel kurala uyan akışkanların görünür viskoziteleri kayma gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Akışkan içinde oluşturulan deformasyon kayma gerilimi ile doğru orantılı olmayıp, kayma geriliminin $1/n$ 'ci üssüyle orantılıdır ($\dot{\gamma} \propto \tau^{1/n}$).

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6)'de Newtonian akışkanların viskozitesi η yerine kullanılan K simgesi, akışkanın kıvamının yani koyuluğunun göstergesidir. Viskozite indeksi n , akışkanın kayma gerilimi altında ne kadar kolaylıkla deformasyona uğrayacağını göstergesidir. K 'nın birimi [$Pa \cdot s^n$] boyutsuz bir büyüklük olan viskozite indeksi n 'ye bağlıdır. Daha önceden viskozite tanımı olarak ifade ettiğimiz denklem (2.5) ile karşılaştırılırsa, üstel kurala uyan akışkanların görünür viskoziteleri;

$$\eta_g = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.7)$$

veya kayma gerilimi cinsinden;

$$\eta_g = K \frac{1}{n} \tau^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.8)$$

denklemleriyle ifade edilebilir.

Bingham akışkanları akışkan içinde durgun halde var olan üst yapı, bir eşik kayma gerilimi uygulanınca çok çabuk dağılıyor ve yeniden eski haline dönmesi çok uzun zaman alıyorsa, akışkan belirli bir eşik kayma gerilimine sahip Newton akışkanı gibi davranmaktadır:

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Bu durumda, viskoziteyi tanımlayan (2.4) denklemi,

$$\eta_g = (\tau - \tau_0)/\dot{\gamma} \quad (2.10)$$

haline dönüşür. Denklem (2.10)'da kayma gerilimi τ_0 değerinin altında ise, akışkanın akmayacağını anlayabiliriz. Bu değer üzerinde akışkanda deformasyon yaratarak akımı sağlayan, kayma gerilimi τ 'nin kendisi değil, eşik kayma gerilimiyle arasındaki fark $(\tau - \tau_0)$ 'dır. (2.10) denkleminin sağ tarafı, Bingham akışkanının görünür viskozitesinin deformasyon hızıyla değişimini verir. Düşük deformasyon hızlarında, akışkanın viskozitesi deformasyon hızındaki artışla ters orantılı olarak azalır. Yüksek deformasyon hızlarında, (2.10) denkleminin sağ tarafındaki parantezde ikinci terim birinci terimin yanında ihmal edilebilecek kadar küçülür ve akışkan Newton akışkanı gibi davranır. Bingham akışkanlara örnek olarak delme akışkanları turba çamurları, margarinler, çikolata karışımları, atık çamurlar, gres yağları, sabun, tahıl-su süspansiyonları, diş macunu, ketçap ve ağırlıkça %4'ün altındaki kil içeren karışımlar verilebilir (Helvacı ve Peker, 2013; Bingham, 1916).

2.2.3.2. Herschel-Bulkley modeli

Tiksotropik akışkanlarda deformasyon oluşturabilmesi için bir eşik kayma gerilimi gerekiyorsa, akışkanın davranışı Herschel-Bulkley modeliyle tanımlanmaktadır.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.11)$$

Burada, kayma geriliminin deformasyon hızıyla değişimini açıklayabilmek için üç parametrenin de (τ_0, K, n) kullanılması gerekir. Bu modele uyan akışkanların görünür viskozitesi η_g ,

$$\eta_g = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.12)$$

denklemleriyle verilir. Viskozite değişimi için iki limit durum $n \rightarrow 1$ ve $n \rightarrow 0$ 'dır.

- $n \rightarrow 1$: Akışkan Bingham plastiği gibi davranır. Kayma hızı arttıkça akışkanın viskozitesi ilk azalır; eğer kayma hızını daha fazla artırırsak (2.12) denkleminin birinci terimi sıfıra yaklaşacağından viskozite değeri sabitlenir.
- $n \rightarrow 0$: Dinamik şartlar altında, akışkanın kayma gerilimi kayma hızındaki değişime fazla duyarlı değildir. Yani kayma hızı arttıkça viskozite ters orantılı olarak azalır:

$$\eta_g = \frac{(\tau_0 + K)}{\dot{\gamma}} \quad (2.13)$$

Herschel-Bulkley modeli karmaşık yapıdaki akışkanların davranışını açıklamaktadır. Bu modele en iyi örnek yüksek iç faz oranlı emülsiyonlar verilebilir (Helvacı ve Peker 2013; Herschel ve Bulkley 1926).

2.2.3.3. Casson modeli

Akışkanın viskozitesi, kayma hızının çok düşük ve çok yüksek limit durumlarında sabit kalıyor ve ara değerlerde üstel kurala uyuyor, ayrıca akışkan eşik kayma gerilimi gösteriyorsa bu davranış Casson modeli ile açıklanabilir. Casson bu reolojik davranışı açıklayabilmek için,

$$\eta^{0.5} = \eta_{\infty}^{0.5} + \left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}\right)^{0.5} \quad (2.14)$$

denklemini önermiştir. Bu modelde η_{∞} , çok yüksek kayma hızlarında erişilen sabit viskoziteyi temsil etmektedir. Casson modeli, boya performansının değerlendirilmesinde, çikolata ve kakaonun reolojik yönden kalite kontrolünde kullanılan standart modeldir. Ancak meyve konsantreleri gibi bazı gıda maddelerinde viskozite indeksi n , 0.5 değerinden sapma gösterebilir. En genel halde (2.14) denklemi,

$$\eta^n = \eta_{\infty}^n + \left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}\right)^n \quad (2.15)$$

veya, eşdeğer olarak kayma gerilimi cinsinden,

$$\tau^n = \tau_0^n + \eta_{\infty}^n \dot{\gamma}^n \quad (2.16)$$

denklemleriyle verilir. Logaritmik koordinatlarda Casson modeline uyan akışkanların kayma hızı $\dot{\gamma}$ 'ya karşı çizilen kayma gerilimi τ grafiği S şeklindedir (Helvacı ve Peker, 2013).

2.2.3.4. Cross modeli

Üstel kurala uyan tiksotropik akışkanlar çok düşük ve çok yüksek kayma hızlarında Newtonian akışkan gibi davranıyorsa, Cross modeli akışkanın davranışını diğer modellere göre daha iyi tanımlamaktadır:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \alpha \dot{\gamma}^{2/3}} \quad (2.17)$$

Burada η_0 ve η_{∞} kayma hızının çok küçük ve çok büyük değerlerinde yaklaşılan sabit viskozite değerleri, α bir reolojik sabittir. α sabitinin bulunabilmesi için, yaklaşık sıfırdan başlayarak olası kullanım aralığı içinde geniş bir $\dot{\gamma}$ aralığında viskozite ölçülerek η_0 ve η_{∞} değerlerinin tayin edilmesi gerekir.

Cross modeli, kayma hızının uç değerlerinde zamk ve diğer kıvam (viskozite) artırıcı maddelerin davranışını açıklamakta kullanılır (Helvacı ve Peker, 2013).

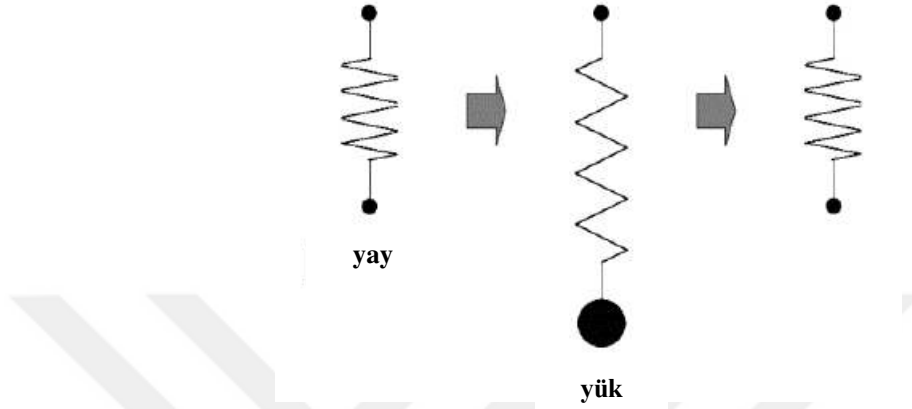
2.2.4. Viskoelastisite

Viskoelastik katıların elastik ve sıvıların akış davranışı hakkında bilgi vermektedir (Topcu, 2015). Viskoelastisiteyi daha iyi anlayabilmek için elastik ve viskoz davranışın ne olduğunu bilmek gerekmektedir. Bir cisme dış kuvvet uygulandığı zaman madde şekil değiştirmekte ve bu kuvvet kaldırıldığında cisim ilk haline geri dönebilmektedir. Bu davranış elastik bir davranıştır. Eğer cisme dış kuvvet uygulanırsa göstermiş olduğu gecikmeli şekil değişimi viskoz davranıştır.

1678 yılında Robert Hooke katıların reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla “Elastisite Modülü” kitabını yazmıştır. Bu kitapta Hooke bir yayda oluşan şekil değişimi ve yayı etkileyen gerilme arasında doğrusal bir bağıntı olduğunu belirtmiştir. Hooke cismi olarak ifade edilen sistemde yay tam bir elastik elamandır (Anonymous. 8 Feb, 2018). Hooke Kanununa göre elastisite aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanmaktadır:

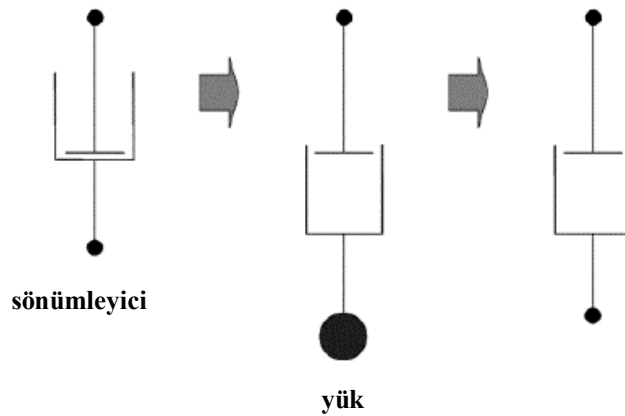
$$E = \frac{F}{\lambda}; \quad \left(\text{Elastisite modülü} = \frac{\text{gerilim}}{\text{deformasyon}} \right) \quad (2.18)$$

Malzemelerin viskoelastik davranışlarını açıklayabilmek için genellikle yaylardan ve sönümleyicilerden oluşan mekanik modeller kullanılmaktadır. Yaylar elastik bir model olan Hooke yasasına uymaktadır. Yay bir ucundan sabitlenip bir ucundan yük uygulanırsa anlık olarak uzamaktadır. Yükü kaldırdığımız zaman hemen eski uzunluğuna dönmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Elastik bir malzemeyi temsil eden yay

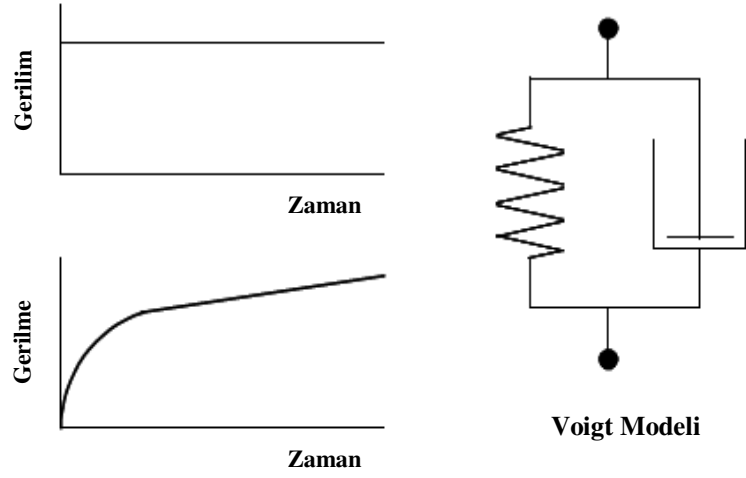
Sönümleyiciler ise viskoz elemanlı mekanik bir model olan Newton'un viskozite yasasına uymaktadır. Sönümleyiciye bir yük uygulandığında gerilme zamanın bir fonksiyonu olacak şekilde yavaş yavaş açılır. Daha sonra yük kaldırıldığında sönümleyici açık kalır fakat eski haline dönemez (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Viskoz bir malzemeyi temsil eden sönümleyici

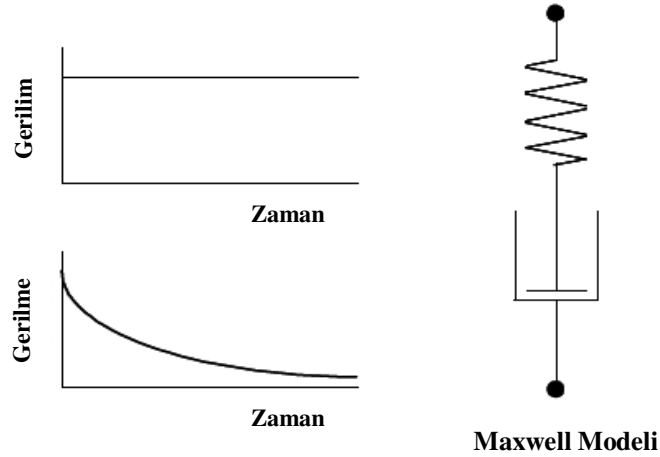
Bir Hooke yayı ve Newtonumsu bir sönümleyicinin paralel olarak bağlı bulunduğu mekanik modele Voigt elementi, seri olarak bağlı bulunduğu modele ise Maxwell elementi denir. Maxwell ve Voigt elementi Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'da gösterilmiştir. Bu basit modellerin bileşimi ile polimerlerin davranışı açıklanabilmektedir.

Sünme deneyi



Şekil 2.12. Sünme (Creep) testi ve bir Voigt modeli.

Gerilim Gevşemesi Testi



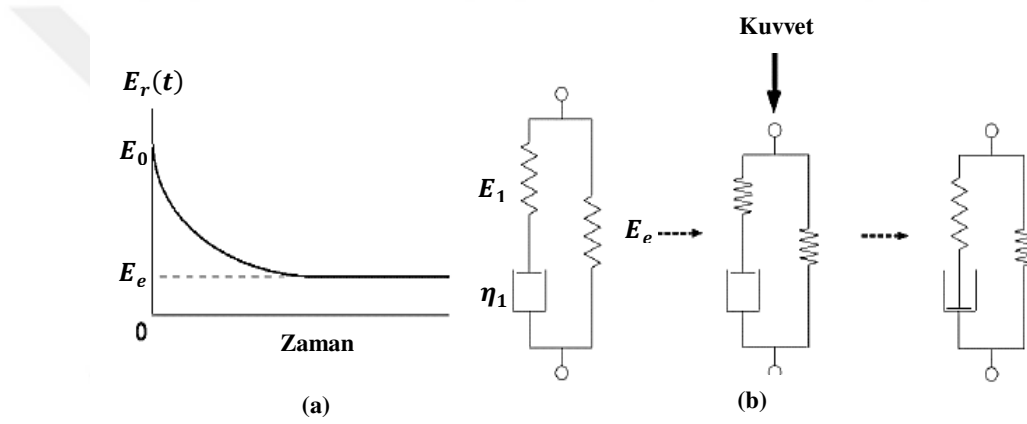
Şekil 2.13. Gerilim gevşeme (Stress relaxation) testi ve Maxwell modeli

Polimer malzemelerin viskoelastik özelliklerinin ölçümü bir takım testler ile gerçekleştirilir. Bunlar creep (sünme, kayma) testi ve gerilim gevşeme testi (stress relaxation) ile dinamik ölçümlerden oluşmaktadır (Murata, 2012).

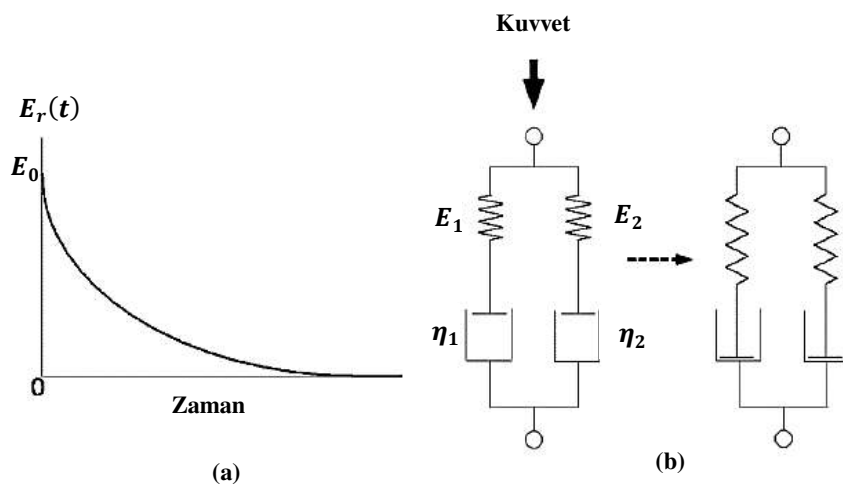
Creep (Sünme) testi belirli bir yükün belirli bir zaman aralığında uygulanmasıyla oluşan gerilmeleri ölçer ve Şekil 2.12’de gösterildiği gibi Voigt modeli ile analiz edilir. Viskoelastik davranış Creep eğrisi ile ifade edilir (Şekil 2.12). Bu eğriyi elde edebilmek için sabit gerilim (τ), bir zaman periyodu (t) içinde uygulanmaktadır. Deformasyon veya gerilim zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Elastik katılar kısa süre içinde deformasyona uğrarlar. Gerilim ile şekilleri değişir ve gerilim

kalkınca da eski yapılarına tekrar dönebilirler. Ancak viskoelastik sıvılarda gerilim kalktıktan sonra malzemenin şekil değişikliği devam edebilir.

Stress relaxation (Gerilim gevşeme) testi malzemenin belirli bir hacmini deforme ettikten sonra, gerilme düzeyini zamanın bir fonksiyonu olarak korumak için gereken gerilim miktarını ölçer. Çapraz bağlı bir amorf polimer çapraz bağlanma göstermeyen bir amorf polimere göre farklı gerilim gevşeme davranışı gösterir. Çapraz bağlı amorf polimer akmamaktadır. Çapraz bağlanma gösteren polimerlerin gerilim gevşeme eğrisi, bir Maxwell elementin ve bir yayın paralel bağlı olduğu üç elementli model ile değerlendirilir (Şekil 2.14). Buna karşın, çapraz bağlanma göstermeyen polimerlerin gerilim gevşeme eğrisi iki Maxwell elementin paralel bağlandığı dört elementli model ile değerlendirilir (Şekil 2.15).

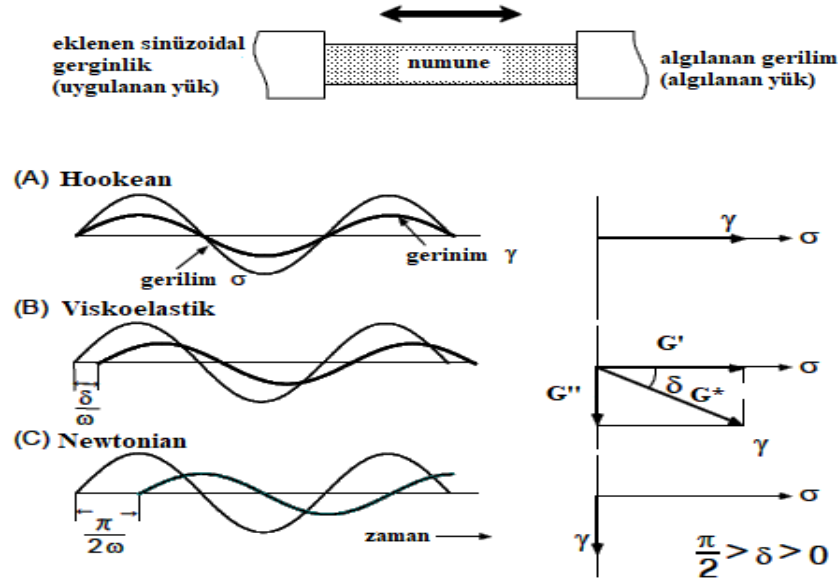


Şekil 2.14. a) Çapraz bağlı polimerlerin stress relaxation eğrisi b) Üç elementli model.



Şekil 2.15. a) Çapraz bağlı olmayan polimerlerin stress relaxation eğrisi. b) Dört elementli model.

Polimerik malzemelerin viskoelastik özellikleri sünme testi ve gerilim gevşeme testi ile karakterize edilmiş, bu statik testler önemli birtakım bilgilere ulaşılmasını sağlamıştır. Ancak bu yöntemler materyallerin reolojik özelliklerinin kesin bir şekilde değerlendirilebilmesi için yeterli değildir. Bu noktada materyalin sinusoidal veya diğer döngüsel gerilimlere cevabını inceleyen dinamik mekanik testler öne çıkmaktadır. Dinamik viskoelastometre ile, örneğin bir ucuna sinusoidal bir germe kuvveti etkirken, diğer ucundan gerilim cevabı elde edilir. İdeal elastik bir katı için, oluşan gerilme, uygulanan gerilim ile tam olarak aynı faz içindedir. İdeal viskoz bir sıvı için ise, gerilme 90° faz dışındadır. Viskoelastik bir materyal söz konusu olduğunda, gerilme iki sinüs dalgası arasında ($0^\circ - 90^\circ$) değişiklik gösterecektir. Sinusoidal gerilmenin genliğindeki azalma ya da gerilme dalgasının gecikmesi materyalin viskoelastik özelliklerine bağlıdır. Kompleks modülü (G^*) tepe geriliminin tepe gerilmesine orandır ve depolama modülü (G') ve kayıp modülü (G'') olmak üzere iki bileşene ayrılır. Depolama modülü (G') faz içindeki gerilimin gerilmeye oranıdır. Materyal davranışın elastik bileşeninin göstergesidir ve deformasyon döngüsündeki depolanan enerjiyle direkt olarak orantılıdır. Kayıp modülü (G'') ise gerilme fazının 90° dışındaki gerilimin gerilmeye olan oranıdır. Materyal davranışının viskoz bileşeninin göstergesidir, ve deformasyon döngüsündeki açığa çıkan ya da ısı olarak kaybedilen enerjinin ölçümüdür.



Şekil 2.16. Sinusoidal gerilim uygulanmış **A)** ideal elastik katılar (Hookean), **B)** viskoelastik materyaller ve **C)** ideal visküz sıvılar (Newtonian) için gerilme ve gerilim arasındaki ilişki (Murata, 2012)

$$|G^*| = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.19)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.20)$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad (2.21)$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (2.22)$$

Gerilim ve gerilme arasındaki faz açısının tanjantına **kayıp tanjantı (tanjant delta) ($\tan \delta$)** adı verilir ve deformasyon döngüsü esnasında kaybedilen enerjinin depolanan enerjiye oranıdır.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.23)$$

Burada $i = \sqrt{-1}$, δ ise gerilim ve gerilme arasındaki faz açısı, G' , malzeme davranışının elastik bileşenini temsil ederken, G'' malzeme davranışının viskoz bileşenini temsil etmektedir.

Reolojik parametreler G' , G'' ve $\tan \delta$ genellikle malzemelerin sıcaklık ve frekans ilişkisini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Kompleks viskozite (G^*), kayma geriliminin harmonik salınımlı bir şekilde uygulandığı durumlarda malzemede oluşan frekansa bağlı viskozitedir (Murata, 2012; Topcu, 2015).

2.2.5. Polimerlerin reolojik özellikleri

Moleküler yapıları itibarıyla polimerler karmaşık bir yapıya sahiptir (Osswald ve Rudolph, 2015). Bu nedenle polimer eriyiklerinin işlenmeleri ve son özelliklerinin belirlenebilmesi için reolojik davranışlarının bilinmesi önem taşımaktadır. Polimerlerin reolojik davranışları bize moleküler ağırlığı, dağılımı ve kimyasal yapısı hakkında çözümler yapmamıza olanak sağlamaktadır. Polimerlerin akış davranışları, moleküler yapıları, dallanmaları, çapraz bağ oranları, dağılımları molekülün iç yapısı hakkında bilgiler aktarmaktadır. Polimerlerin elastikliği ve zamana bağlı davranışlarına ait verilere, doğru proses şartlarının belirlenmesi için gereksinim duyulmaktadır (Yıldırım, 2018).

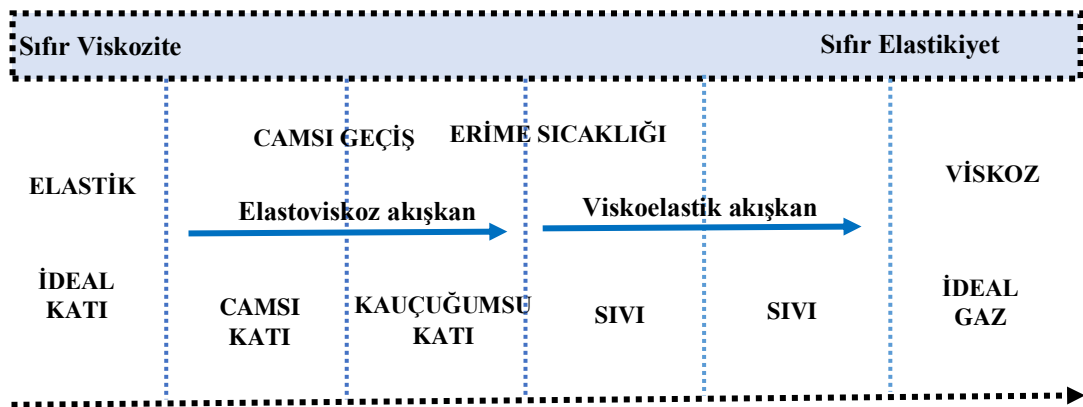
Polimerler düşük kayma hızlarında veya frekans değerlerinde eriyik viskoziteleri molekül ağırlıklarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Molekül ağırlığı düşük olan polimerlerde sıfır kayma hızı viskozitesi daha düşük değerler alır. Genellikle polimerlerin eriyik viskoziteleri artan kayma hızıyla azalmaktadır ve belirli bir kayma hızında kayma incelmesi davranışı göstermektedir. Kayma incelmesi davranışına

geçişin olduğu kayma hızı aralığı polimer zincirindeki molekül ağırlığı dağılımına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Polimer eriyikleri ya da çözeltileri uygulanan kuvvetin şiddetine ya da kayma hızına bağlı olarak hem elastik hem de viskoz tepki göstermektedirler. Bunun sebebi polimer eriyiklerinin viskozitelerinin geniş bir aralıkta yer almasıdır. Polimerlerde hem viskoz hem de elastik davranışların ortaya çıkmasının nedenleri; moleküller arası etkileşimlerin karmaşıklığı, dallanmaları, zincir düğümlenmelerin etkisiyle belirli yönlerde hızlı ve yavaş tepkiler göstermesidir.

Polimerlerin viskoelastik davranışları incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak kauçuğumsu katı ve camsı katı gibi iki ayrı davranış ortaya çıkmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığının altında ideal katı davranışı görülür. Polimerlerin sıcaklığa bağlı olarak göstermiş oldukları davranışlar Şekil 2.17’de verilmiştir.

İdeal elastik katı davranış, polimer zincirlerini meydana getiren atomlar arasındaki bağların ve bağ açılarının denge konumlarındaki hareketliliğinin sonucudur. Elastik deformasyon, bağ açısı ve bağ gerilmesinin tersinir olarak bozunması olarak da bilinmektedir. Polimerler ideal elastik katı gibi davranıyor ve elastik deformasyon alanındaki lineer doğrunun bitiminde cam gibi kırılırsa, gevrek ve ya kırılğan malzeme olarak adlandırılır. Polimerlerde ideal elastik davranış, sıcaklığa bağlı olmakta ve amorf ya da kristalin özelliklerine bağlı olarak miktarları değişmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki polimerlerin elastik modül değeri azalır.

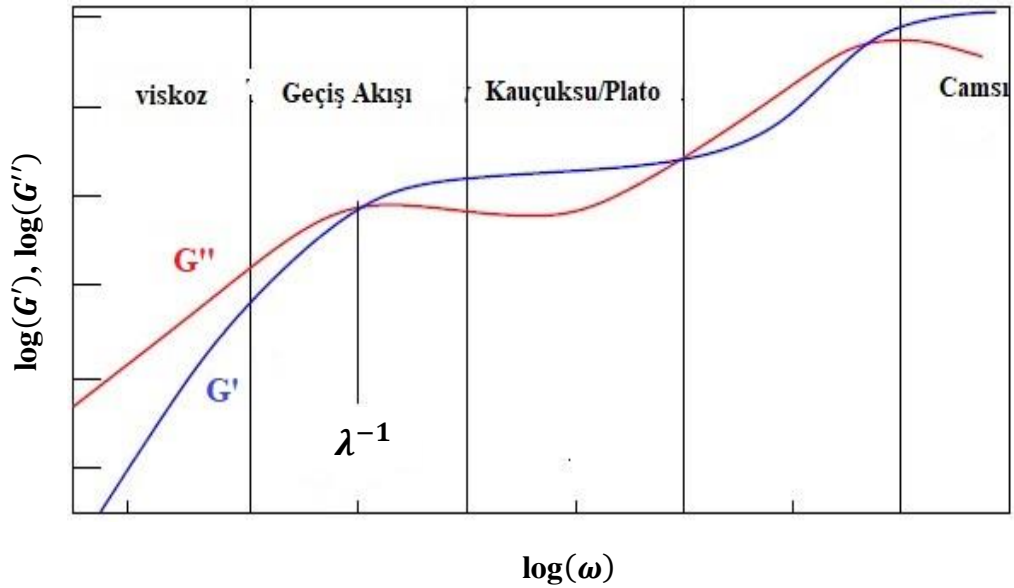


Şekil 2.17. Polimerlere ait elastikiyet- viskozite diyagramı

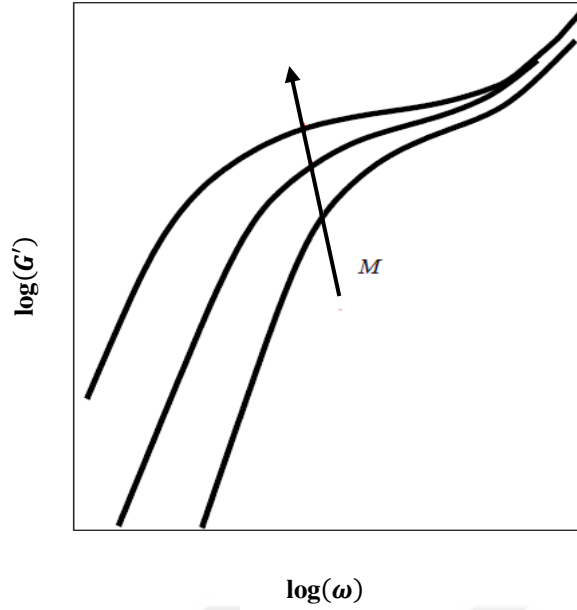
Termoplastik polimerlerin reolojik özelliklerine bakılırken malzeme katı ya da eriyik halde olabilir. Malzeme performansı genellikle katı hal özellikleri ile ilişkilendirilmektedir ve eriyik haldeki polimerlerin proses şartları ve proses

edilebilirlik kavramı ile ilişkilidir. Reolojik testler ile katı ve eriyik haldeki polimerlerin yapı analizi incelenmektedir. Termoplastik polimerler viskoelastik malzemeler olduğundan zamana, sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak farklı davranışlar sergilemektedir (Yıldırım, 2018).

Bir polimer eriyiğinin bir salınım deneyine göstermiş olduğu tepki Şekil 2.18’de verilmiştir. Burada kullanılan semboller G' elastik (depolama) modülü G'' viskoz (kayıp) modülüdür. Yüksek frekanslarda yanıt camsıdır ve genel olarak camsı geçiş sıcaklığı etrafında görülmektedir. Elastik modülün hakim olduğu bölge kauçuk/plato bölgesidir. Kauçuksu bölge Şekil 2.19’de gösterildiği gibi konsantre çözelti veya eriyik hallerinde yüksek molekül ağırlıklı polimerlerde daha açık ve belirgindir. Bu bölgede depolama modülü her zaman kayıp modülünden daha büyüktür ($G' > G''$). Kauçuksu bölgedeki G' değeri plato modülü (G_N^0) olarak bilinir ve erime durumunda polimerlerin dinamik özelliklerinin anlaşılmasında önemi büyüktür.



Şekil 2.18. Polimerik bir sıvının salınım deneyinde göstermiş olduğu kompleks modüldeki rejimler



Şekil 2.19. Polimerlerin molekül ağırlığındaki artış ile kauçuksu bölgede artış

Düşük frekans değerinde yanıt (veya uzun süreli yanıtı) daima viskozdur. Viskoz rejim davranışı, Maxwell davranışını gösteren tüm maddelerin (katı maddeler dahil) karakteristiğidir.

$$G' \approx G \lambda^2 \omega^2 \quad (2.24)$$

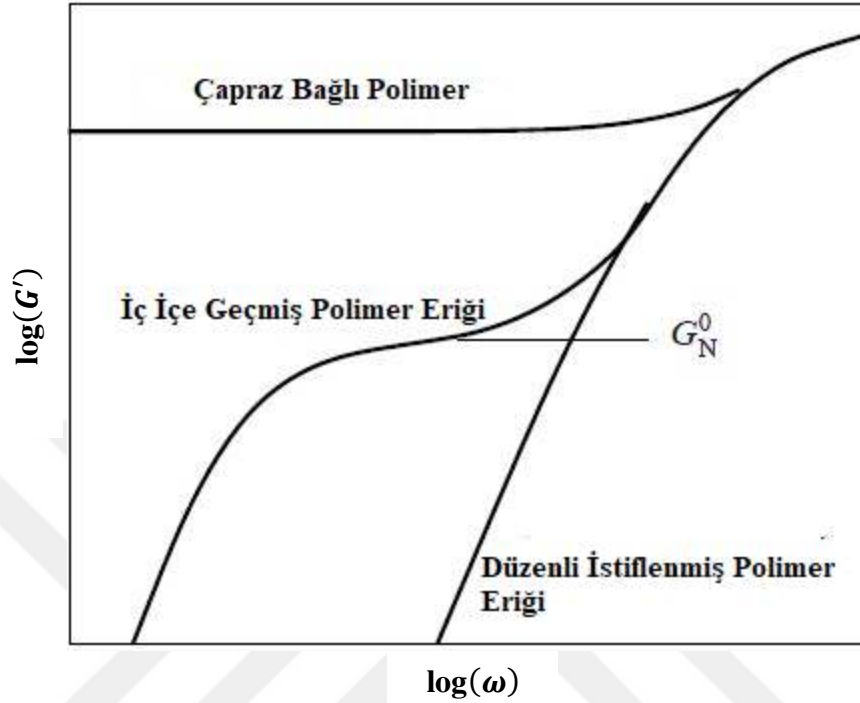
$$G'' \approx \eta_0 \omega \quad (2.25)$$

Burada G elastik modül (Maxwell modelinde sabittir) ve η_0 sıfır kayma hızı viskozitesidir. Bu davranış seyreltik ve yarı seyreltik rejimlerde polimerik sıvılar tarafından da gerçekleşmektedir. Yapılandırılmış sıvının gevşeme süresi geçiş akışı rejiminde G' ve G'' 'nin geçtiği frekans değerinin tersinden elde edilmektedir.

$$\lambda = \frac{G'}{G'' \omega} \quad (2.26)$$

G' ve G'' viskoz rejimde sırasıyla doğrusal ve ikinci dereceden ölçeklendirme ile ölçülür. Molekül ağırlığındaki yani konsantrasyondaki artış gevşeme süresini de artırmaktadır. Bu nedenle polimerin artan konsantrasyonu veya molekül ağırlığıyla iki eğrinin kesişimi düşük frekanslarda daha çok sola doğru kaymaktadır. Kayıp modülünün düşük frekanslarda yanıtı (2.25) eşitliğinde sıfır kesme hızı viskozitesini η_0 , elde etmek için kullanılabilir.

Kauçuksu bölgeye yakın olan düşük frekanslardaki yanıt polimer eriğinin modelini anlamak içinde kullanılabilir. Bazı polimer tipleri için depolama modülünün (G') kauçuksu bölge davranışının şematik gösterimi Şekil 2.20'de verilmiştir.



Şekil 2.20. Çeşitli polimer tiplerinin düşük frekanslardaki yanıtı

Düzenli istiflenmiş polimer eriyiklerinin herhangi bir kauçuksu (plato) bölgesi yoktur doğrudan Maxwell bölgesine geçiş yapmaktadır. İç içe geçmiş polimer eriyiklerinin ise bir kauçuk bölgesini temsil etmektedir. Çapraz bağlı polimerler ise geniş ve baskın bir plato bölgesine sahiptir (Sunthar, 2010).

2.3. Literatür Özeti

Frédéric ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada poliüretan ağ oluşumunun dinamik viskoelastik karakterizasyonunu incelemiştir. Poliüretanın jel oluşumu sırasında viskoelastik özellikler zamanın bir fonksiyonu olarak frekansa bağımlılığı izlenmiştir. Depolama ve kayıp modülleri zamana bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir (Frédéric vd., 1996).

Adsuar ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada termoplastik poliüretan elastomerlerin reolojik karakterizasyonunu inceledi. Reolojik özellikleri, sekiz termoplastik poliüretan elastomer bileşimi arasındaki ilişkiyi gerilim kontrollü bir

reometre kullanarak belirledi. Çalışma sonunda OH/NCO oranı ve makroglikol molekül ağırlığı, termoplastik poliüretan elastomerlerin reolojik özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir (Adsuar vd., 2000).

Torró-Palau ve arkadaşları farklı silika içeren poliüretanların karakterizasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada bir termoplastik poliüretana ikisi dumanlı (hidrofilik ve hidrofobik) ve diğer ikisi ise çöktürülmüş (hidrofobik ve hidrofilik) silika olmak üzere dört silika eklemişlerdir. Çalışmada PU-silika kompozitlerinin reolojik, mekanik ve adhezyon özellikleri dikkate alınmıştır. Torró-Palau ve arkadaşları yaptıkları bu çalışma sonucunda silikaların eklenmesi ile PU-silika kompozitlerinin viskozite, depolama ve kayıp modüllerinin arttığı sonucuna vardı. Bunun yanında dumanlı silikaların Psödoplastik ve tiksotropik davranış sergilediği reolojik modeller ile elde edildi. (Torró-Palau vd., 2001).

Monica ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada lignin-izosiyanat pre-polimer karışımları ve kompozitlerin özelliklerine fonksiyonel ligninin etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada polimer karışımları bir izosiyanat pre-polimer ($NCO/OH=3.5$) ve fonksiyonel lignin (ağırlıkça %15'e kadar) kullanılarak hazırlandı ve faz karışabilirliği, ıslanabilirliği, reolojik ve mekanik özellikleri değerlendirildi (Monica vd., 2014).

Carrea ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada poliüretan modifiye bitümelerin reolojisinde prepolimer molekül ağırlığının ve serbest izosiyanat içeriğinin etkisini inceledi. Çalışmada molekül ağırlığı ve serbest izosiyanat içeriğinin poliüretan bitümlü bağlayıcıların reolojisi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, toplam altı MDI-PPG prepolimerler, farklı Polipropilen-glikollerden ve MDI-PPG oranlarından türetilen prepolimerler kullanılmıştır (Carrea vd., 2014).

Zhen ve arkadaşları, sert segment içeriğinin glisidil azit poliöl temelli enerjik termoplastik poliüretan elastomerlerin reolojik özellikleri üzerine etkisini inceledi. Farklı sert segment içerikli bir dizi glisidil azit poliöl (GAP) bazlı enerjik termoplastik poliüretan elastomerler (ETPE) sırasıyla yumuşak ve sert bölümler halinde GAP-diol, hekzametilen diizosiyanat ve 1,4-butanediol kullanılarak prepolimerizasyon ile sentezlendi. Çalışmada GAP temelli ETPE'ler için 50 ile 150 °C'lik bir sıcaklık fonksiyonunda G' ve G'' modülleri grafiğe geçirilmiştir. Tüm sıcaklık aralığında ETPE'lerin G' ve G'' değerlerinin artan sert segment ağırlık yüzdesi ile arttığı görüldü. Sıcaklık artışına bağlı olarak sert segmentteki zincirlerin hareketine bağlı olarak G' ve G'' değerlerinde azalma olmuştur. Bunun yanında GAP temelli ETPE'lerin G' ve G''

modüllerinin 110 °C'de frekansa bağımlılığı incelenmiştir. Artan sert segment ağırlık içeriği ile, ETPE'lerin hem G' hem de G'''leri geliştirilmiş ve test aralığı süresince frekansa daha az bağımlı hale geldiğini elde ettiler (Zhen vd., 2016).

Daeyeon ve arkadaşları poliüretan sertleştirici maddenin molekül ağırlığının yapıştırıcı gücü üzerine etkisini ve otomotiv yapısal yapıştırıcıların reolojik özelliklerini inceledi. Poliüretan yapıştırıcılar farklı oranlarda politetrahidrofur ve heksametilen diizosiyanat kullanılarak sentezi gerçekleştirildi ve elde edilen yapıştırıcıların reolojik özellikleri akışkanlık, tiksotropik histerez (gecikme) davranışı ve çapraz bağlanma özellikleri açısından değerlendirildi. Sentezlenen poliüretan yapıştırıcılarda artan molekül ağırlığının artması tiksotropik etkiyi de artırmıştır. Kayma hızı ve kayma viskozitesinin farklı sıcaklıklarda ölçümleri yapıldığında yüksek molekül ağırlığına sahip yapıştırıcının düşük molekül ağırlığına sahip yapıştırıcıya göre sıcaklık artışına bağlı olarak kayma hızı ve kayma viskozitesi arasındaki farkın azaldığı görülmüştür. Sentezlenen yapıştırıcıların 25 °C'de depolama ve kayıp modülleri incelenmiştir. Depolama ve kayıp modüllerinin artan molekül ağırlığına bağlı olarak arttığı görülmüştür (Daeyon vd., 2017).

Alfanzo ve arkadaşları ahşap yapıştırıcı için izosiyanat- fonksiyonelleştirilmiş selüloz asetat ve hint yağından biyobazlı poliüretan yapıştırıcılarının hazırlanması, karakterizasyonu ve mekanik özelliklerini inceledi. Bu çalışmada biyobazlı yapıştırıcılar, farklı sıcaklıklarda küçük genliklerde salınım testlerine, ayrılma mukavemeti ve gerilim yükü testleri ile mekanik olarak karakterize edilmiştir (Alfanzo vd., 2017).

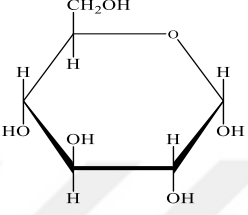
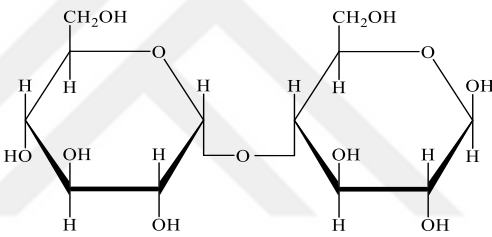
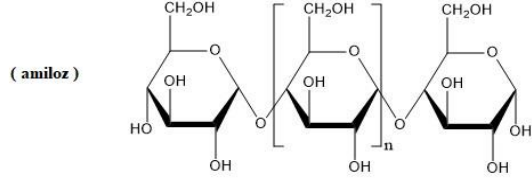
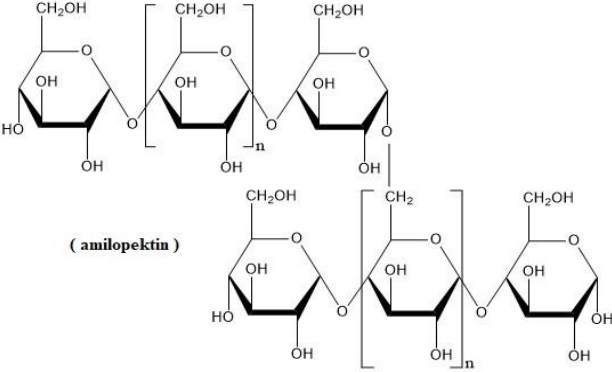
Mónica ve José basınca duyarlı yapışma özelliğine sahip farklı molekül ağırlıkları olan polieter karışımları ile yapılan termoplastik poliüretan kaplamalar sentezlemişlerdir. Basınca duyarlı yapışma özelliğine sahip termoplastik poliüretan (PU) kaplamalar, 4,4'-difenilmetan diizosiyanatın (MDI) 1,4-bütandiol ile ve farklı moleküler ağırlıklardaki (1000 ve 2000 Da) polipropilen glikollerin (PPG'ler) karışımları ile reaksiyona girerek sentezlenmiştir. Sentezi yapılan termoplastik poliüretanlar % 2.5 gerilim genliğinde frekansın bir fonksiyonu olarak depolama modülünün değişimi gösterilmiştir. Elde edilen bu değişim grafiğinde en düşük depolama modülü PU-PPG1000'e karşılık gelmektedir. Ayrıca PPG1000 içeriği artırıldığında depolama modülünde artış olduğu görülmüştür (Mónica ve José, 2018).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

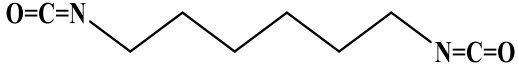
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan doğal poliol kaynakları ve izosiyanat yapıları sırasıyla Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentez çalışmasında kullanılan polioller

ŞEKER	ÖZELLİK	YAPI
Glukoz	MA= 180,16 g/mol $\rho = 1,54 \text{ g/cm}^3$ E.N= 146 °C	
Maltoz	MA= 342,30 g/mol $\rho = 1,54 \text{ g/cm}^3$ E.N= 102 °C	
Nişasta	MA= 1500 g/mol $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$ E.N= 256 °C	(amiloz)  (amilopektin) 

Çizelge 3.2. Sentez çalışmasında kullanılan izosiyanat

İZOSİYANAT	ÖZELLİK	YAPI
Hekzametilendiizosiyanat	MA: 168,19 g/mol ρ: 1,047 g/mL KN: 255 °C EN: -67 °C	

Analiz aşamasında kullanılan kimyasallar; heksametilendiizosiyanat, PEG400, trimetilamin Merck'den, Glukoz, Maltoz, Nişasta, PEG200, DMF Sigma-Aldrich' ten temin edilmiştir.

3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elde edilen poliüretan polimerlerinin karakterizasyonunda Infrared Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analizör (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve reolojik ölçüm için Reometre cihazları kullanılmıştır.

3.3. Karbonhidrat Temelli Poliüretan Sentezi

Karbonhidrat temelli poliüretan sentezi çözelti polimerizasyon tekniği kullanılarak doğal poliol kaynağı olarak monosakkarit (glukoz), disakkarit (maltoz) ve polisakkarit (nişasta) kullanılmıştır. Esneklik açısından katkı sağlayacağını düşündüğümüz PEG200 ve PEG400 kullanılmıştır. Diizosiyanat olarak heksametilendiizosiyanat kullanılmıştır. Genel olarak PEG:poliol oranı; 5:95, 10:90 ve 15:85 olarak belirlenmiştir. Sentezler sırasında çözügen olarak DMF (10) kullanılmıştır. Çizelge 3.3.' de sentezi yapılan poliüretanların kodları verilmiştir. Ayrıca % olarak ifade edilen kısım şeker miktarlarını belirlemekte geri kalan kısım ise PEG200 ve PEG400 ile tanımlanmıştır.

Çizelge 3.3. Sentezlenen poliüretanların kodları

İZOSİYANAT	POLİOL KAYNAKLARI	% POLİOL ORANLARI	SENTEZ KODU
Hekzametilendiizosiyanat	Glukoz	% 5, 10, 15	HMDI-PEG200-G-%
	Maltoz	% 5, 10, 15	HMDI-PEG200-M-%
	Nişasta	% 5, 10, 15	HMDI-PEG200-N-%
	Glukoz	% 5, 10, 15	HMDI-PEG400-G-%
	Maltoz	% 5, 10, 15	HMDI-PEG400-M-%
	Nişasta	% 5, 10, 15	HMDI-PEG400-N-%

3.4. Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen poliüretanların yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer Spectrum Two model FTIR cihazı kullanıldı. Bu analiz sırasında FTIR ölçümleri 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Analiz sırasında izosiyanatlara has pik olan 2270 cm^{-1} frekansının tamamen yok olduğu anda reaksiyon sonlandırılmıştır.

3.5. Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Termal Karakterizasyonu

Poliüretan polimerlerinin termal karakterizasyonu TGA ve DSC analizleri ile yapılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA):

Termogravimetrikler genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının meydana gelmesinde kullanılmaktadır. Farklı bileşenler kullanılarak hazırladığımız polimerlerin sıcaklık-%kütle kaybı eğrisi Shimadzu TGA50 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Polimerlerin (numune miktarı:10mg) %10'luk kütle kaybı değerleri ve 600 °C'de kalıntı değerleri hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı belirlendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC):

Günümüzde termal yöntemler içinde en fazla kullanılanı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)'dir. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog and Leary 1991). DSC yönteminde, numune ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır.

Numunede bir değişiklik olursa, numuneye veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir (Yıldız 1997).

Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının saptanmasında Shimadzu DSC60 cihazı kullanıldı. DSC cihazının kalibrasyonu çinko ve indiyum standartları ile yapıldı. DSC analizi azot atmosferinde 5 mg numune miktarı, referans madde olarak $\alpha -Al_2O_3$ kullanımı ile 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirildi.

3.6. Karbonhidrat İçeren Alifatik Yapıdaki Poliüretanın Reolojik Karakterizasyonu

Sentezlenen poliüretanların Reolojik karakterizasyonu TA Instruments ARES Rheometer yardımıyla gerçekleştirildi. Depolama ve kayıp modülündeki değişimler 8 mm çaplı, aralarında 1mm boşluk bulunan paralel plaka vasıtasıyla belirlendi. Tüm ölçümler esnasında gerilim değeri %5, frekans 0.1-10 Hz ve sıcaklık ise 25 °C’de tutuldu.

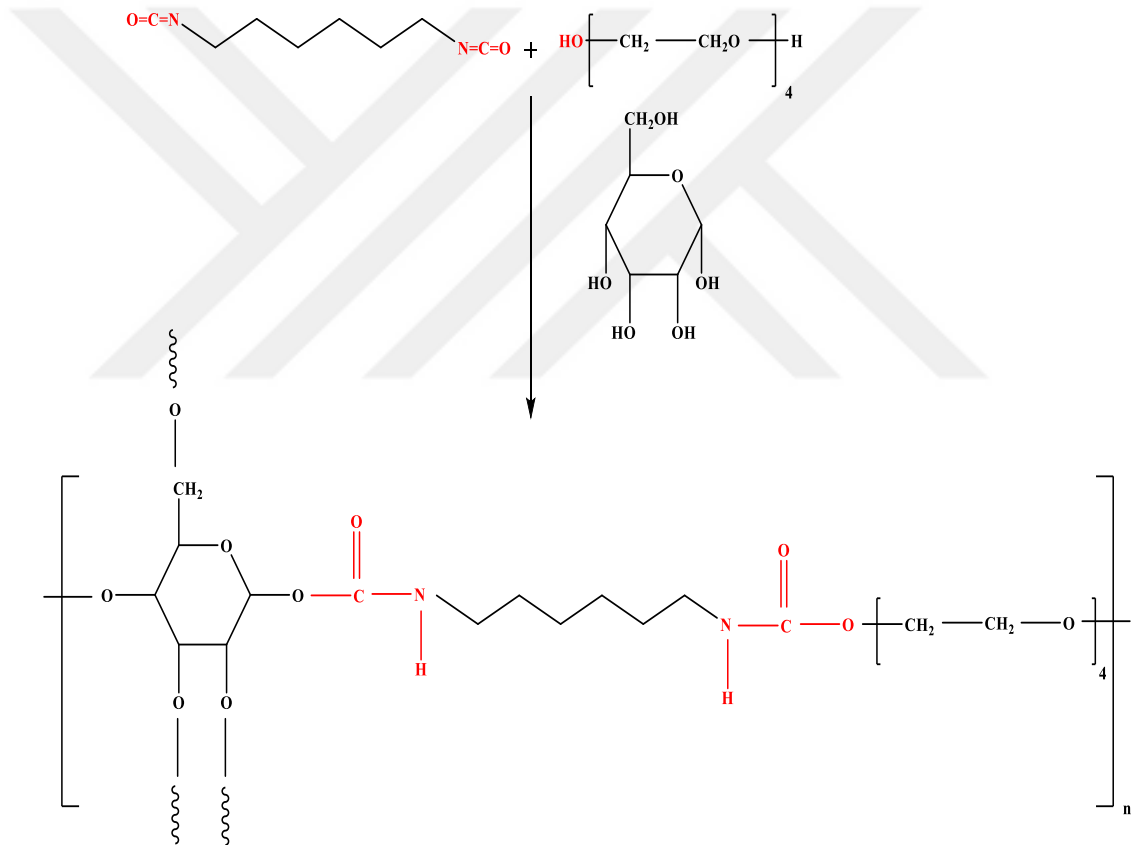
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. PEG200 Kullanılarak Sentezlenen Poliüretanların Karakterizasyonu

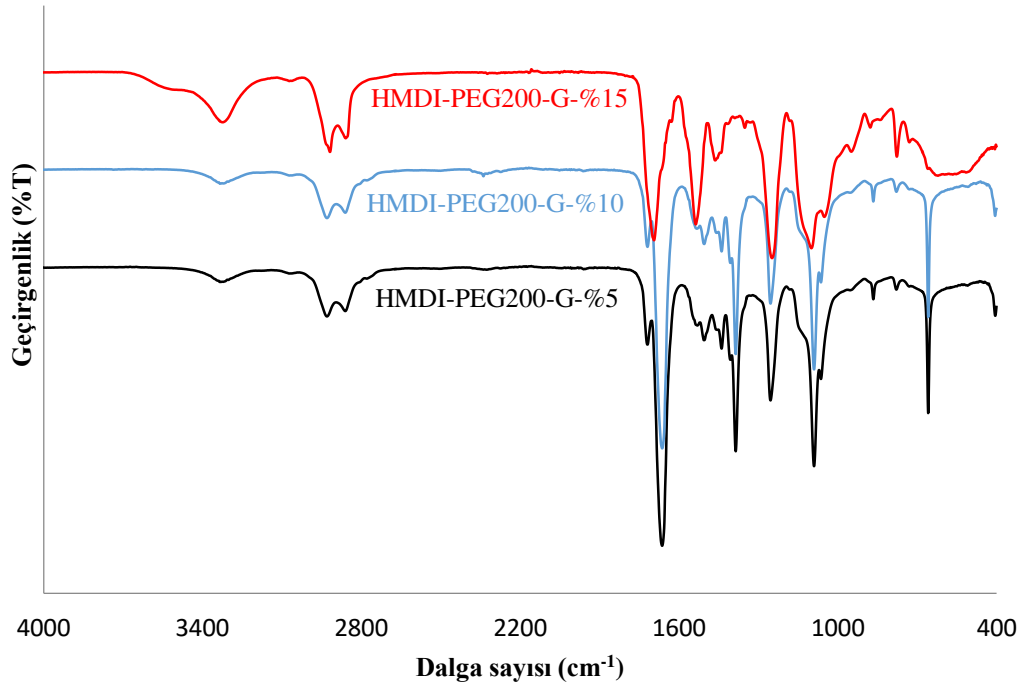
Sentez çalışmasında izosiyanat kaynağı olarak hekzametilendiizosiyanat, diol olarak PEG200 ve PEG400 kullanılmıştır. Ayrıca poliol kaynağı olarak farklı yapılarda şekerler kullanılmıştır.

4.1.1. HMDI-PEG200-G poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.1’de verilmiştir.



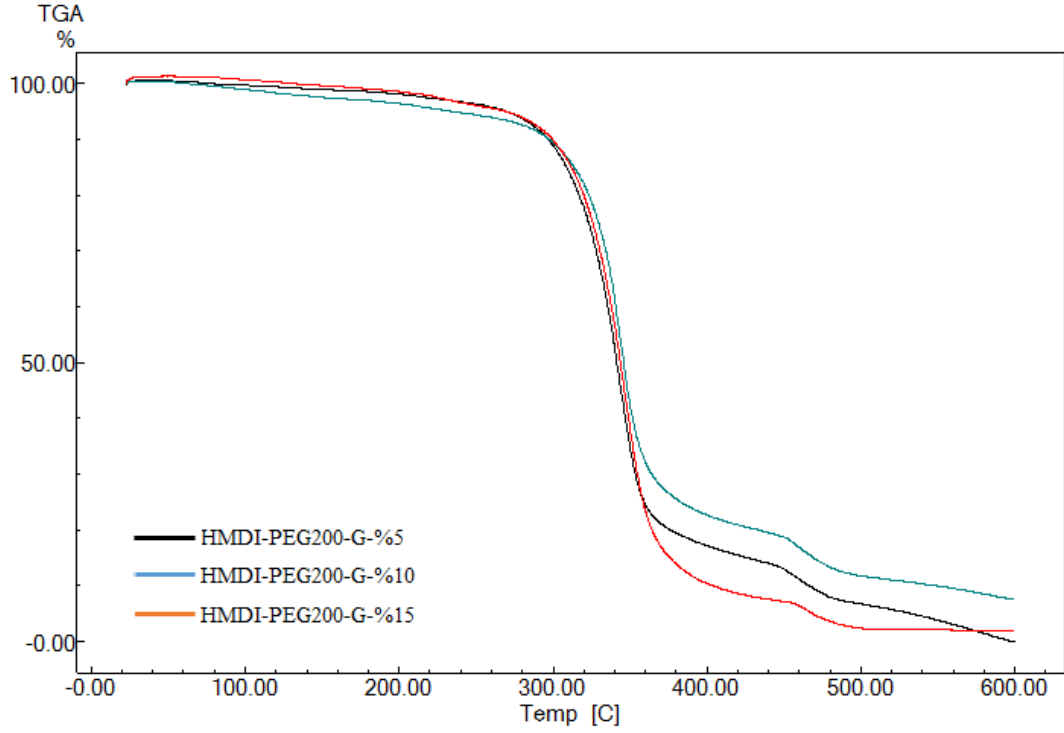
Şekil 4.1. HMDI-PEG200-G’ ya ait şematik gösterimi



Şekil 4.2. HMDI-PEG200-G' ya ait FTIR spektrumları

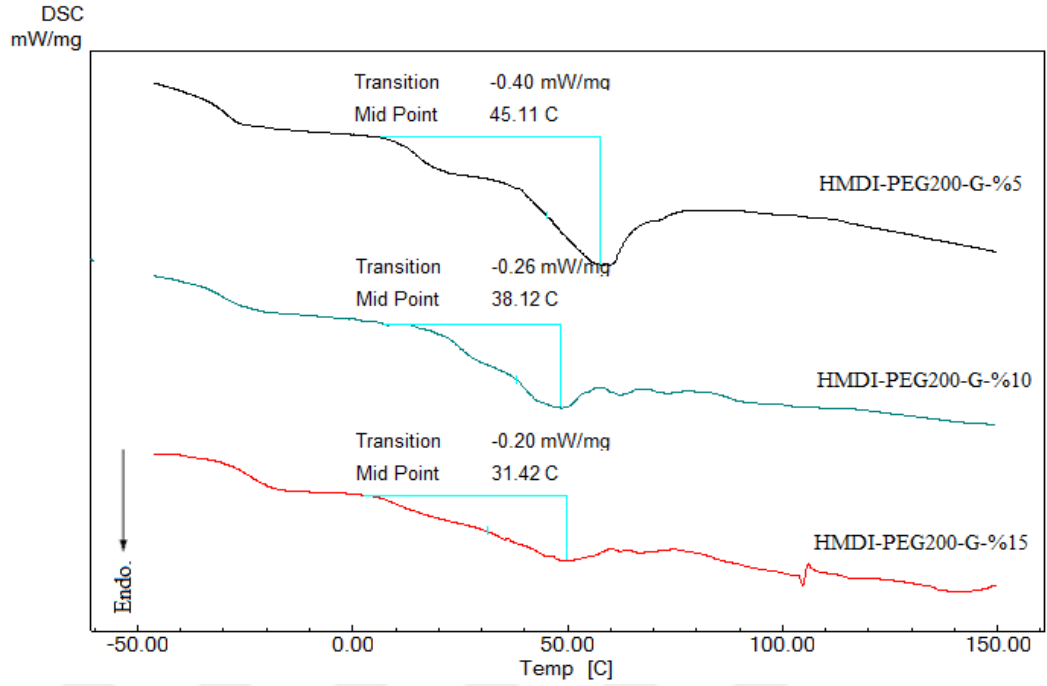
Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen HMDI ve poliol olarak PEG200 ile beraber farklı oranlarda glukoz üniteleri içeren poliüretanların FTIR spektrumları Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Bu spektrumlarda genel yapı itibariyle PU yapısının olduğu net bir şekilde görülmektedir. Özellikle PU bağından kaynaklı olarak 3300-3450 cm^{-1} 'de N-H ve -OH gruplarından kaynaklı hidrojen bağlarını görmekteyiz. Ayrıca 1620 cm^{-1} 'de üretan bağı karbonil gerilimi titreşimini ve 1440 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Bu titreşimlere ek olarak polimer yapısında bulunan alifatik gruplardan kaynaklı 2830-2950 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Yine 1530 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Bu alifatik yapılar hem heksametilen diizosiyanat yapısından hem de PEG yapısı üzerinde bulunan CH_2 gruplarından kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan PEG üniteleri ayrıca 1270 cm^{-1} 'de C-O-C eterik gerilme titreşimlerini vermektedir. Ayrıca 1060 cm^{-1} 'de ise C-O gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Sonuç olarak Şekil 4.2'de verilen FTIR spektrumlarında istenilen üretan yapısının elde edildiği açık bir şekilde görülmektedir. Diğer bir önemli bulgu ise 2280 cm^{-1} 'de serbest izosiyanat pikinin poliüretanlara ait FTIR spektrumunda görülmemesidir. Bu pikin kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğinin net bir ispatıdır. Şekil 4.2'de PU yapısındaki glukoz üniteleri miktarı arttırıldıkça serbest -

OH gruplarına ait pik belirginleşmekte ve şiddetlenmektedir. Buda yapının hidrofilliğinin artması anlamına gelmektedir.



Şekil 4.3. HMDI-PEG200-G' ya ait TGA termogramları

Şekil 4.3' de farklı oranlarda hazırlanmış olan poliüretan yapılarına ait TGA termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda üç temel kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı 275 °C sıcaklığa kadar devam etmekte olup yapıdaki nemin uzaklaşmasına ait kütle kaybıdır. Yaklaşık %5 kadar kütle kaybı değeri tesbit edilmiştir. İkinci kütle kaybı %80-85 civarında olup poliüretan yapısındaki yumuşak segmentlerin ve alifatik grupların degradasyonuna aittir. 275-350 °C arasında bu kütle kaybı tesbit edilmiştir. Son kütle kaybı ise 375-500 °C civarında görülen kütle kaybı değeridir. Bu poliüretan yapısına ait sert segmentlerin degradasyonu ve polimerik yapının karbonizasyonunu kapsamaktadır. Bu kütle kayıplarına bağlı olarak elde edilen poliüretanların yumuşak segment oranının fazla olduğu ve yaklaşık 270 °C' e kadar termal kararlı oldukları görülmektedir.

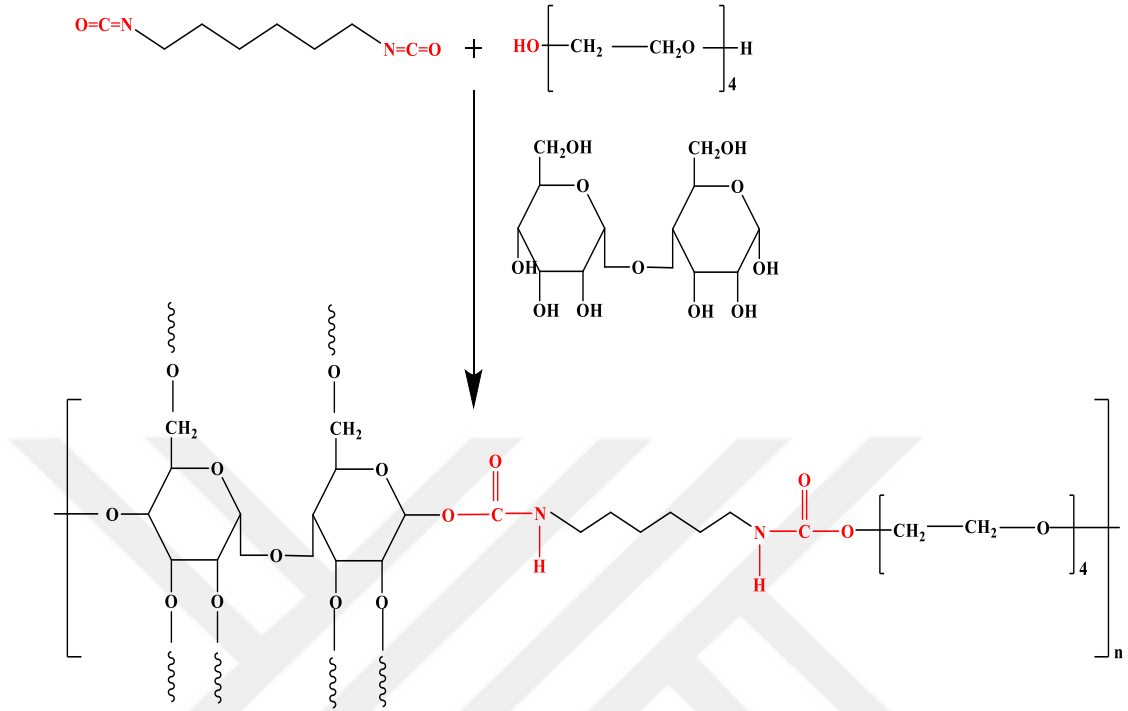


Şekil 4.4. HMDI-PEG200-G' ya ait DSC termogramları

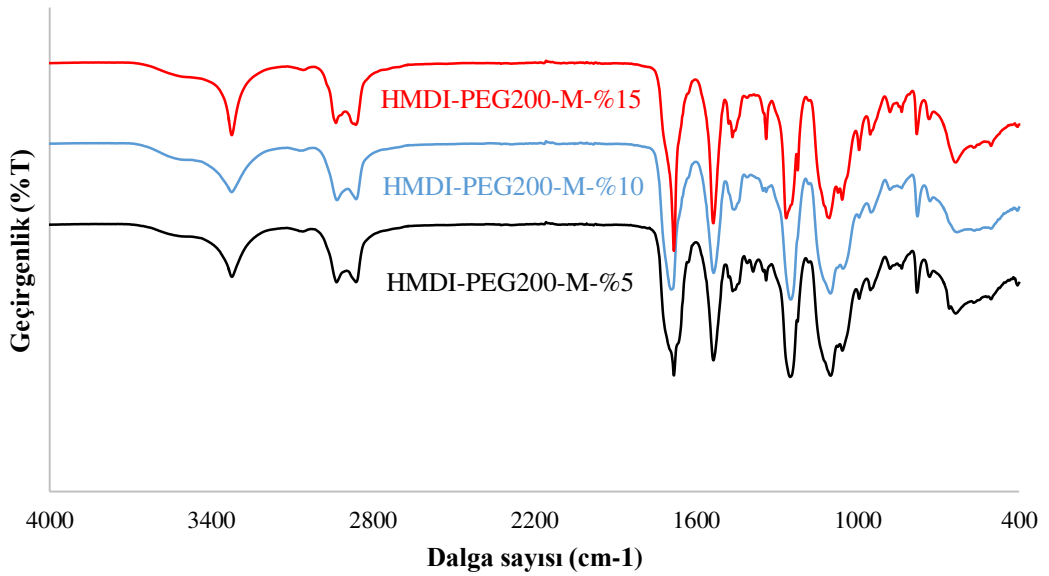
Şekil 4.4' te glukoz temelli poliüretanların DSC termogramları görülmektedir. Bu termogramlarda %5 glukoz içeren yapıya ait T_g değeri 45.11 °C olarak tespit edilmişken glukoz oranı arttıkça bu değerin 31.42'ye kadar düştüğü görülmüştür. Bu da artan glukoz miktarına bağlı olarak yapıda bir serbest hacim oluştuğunu ve T_g değerinin düştüğünü bize ispatlamaktadır.

4.1.2. HMDI-PEG200-M poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.5’de verilmiştir.

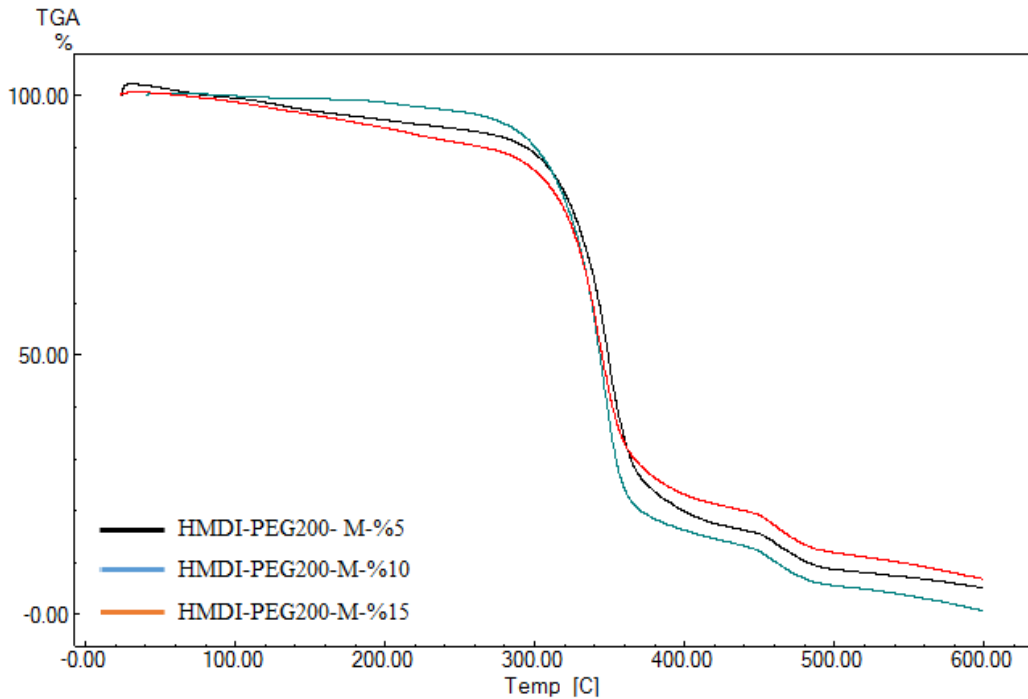


Şekil 4.5. HMDI-PEG200-M’ ya ait şematik gösterim



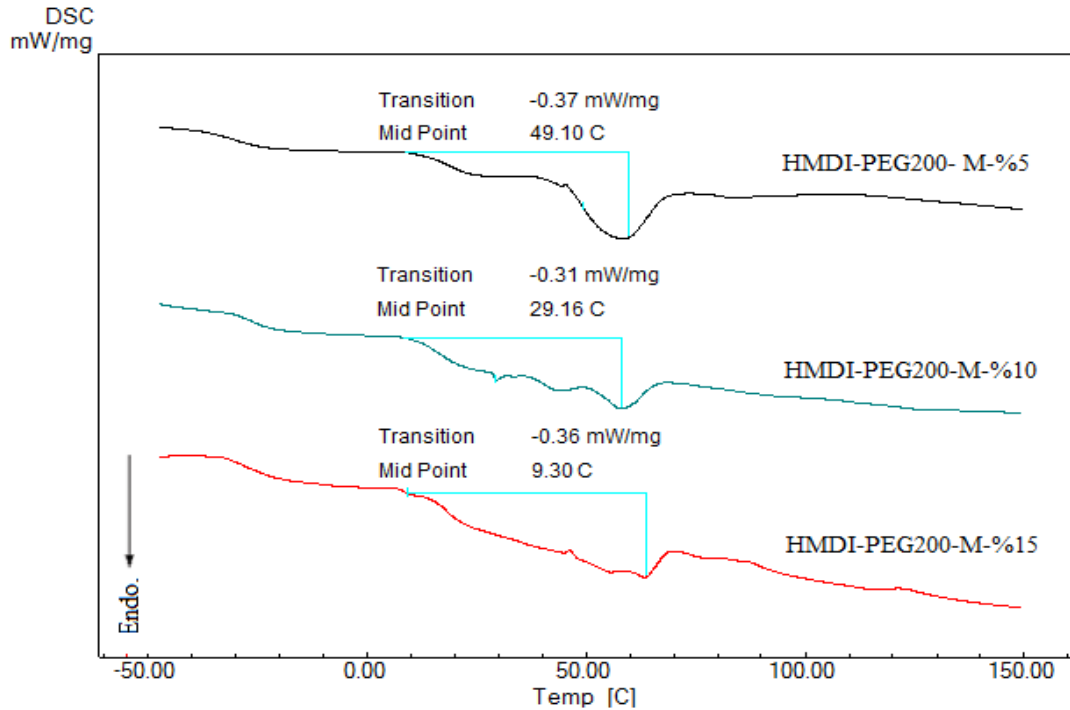
Şekil 4.6. HMDI-PEG200-M’ ya ait FTIR spektrumları

HMDI yanında poliöl kaynağı olarak PEG200 ve maltoz kullanılarak hazırlanan polimerlerin temel yapısal özellikleri FTIR spektrumları ile doğrulandı ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.6’ da verilmiştir. Bu spektrumlara göre öncelikle 2280 cm^{-1} ’de HMDI yapısından kaynaklı serbest izosiyanat gruplarının bulunmadığı görülmüştür. Bu pikin tamamen kaybolmuş olması monomer kalıntısı bulunmadığının da ayrı bir kanıtıdır. Genel hatlarıyla elde edilen PU’ların yapılarında HMDI ünitelerinden kaynaklı $2800\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik CH_2 ünitelerine ait C-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Yine benzer şekilde 1330 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimini görmekteyiz. 1220 cm^{-1} ’de C-C gerilme titreşimi net bir şekilde belli olmaktadır. Polimer yapısındaki PEG ünitelerinden kaynaklı pikler ise 1270 cm^{-1} ’de C-O-C ve yine alifatik C-H gerilme titreşimleridir. Maltoz ünitelerinde ise benzer eterik ve alifatik pikleri görmekteyiz. PU yapısının temelini oluşturan ürean bağından kaynaklı pikler ise 1670 cm^{-1} ’deki karbonil piki ve 1440 cm^{-1} ’de C-N gerilme titreşimidir. Ayrıca polimer yapısının genel olarak yüzeyinde bulunan ve hidrojen bağından kaynaklanan $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen N-H ve O-H piklerinin bir arada olduğunu görüyoruz. Polimerik yapı gereği maltoz miktarı arttıkça polimerin yüzeyinde bulunan serbest --OH grupları artacağından dolayı $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ’deki hidrojen bağı pikinde büyüdüğü görülmüştür. Bu nedenle %5,10,15 maltoz içeren yapılar FTIR spektrumlarına göre uygun ve beklendiği gibidir.



Şekil 4.7. HMDI-PEG200-M’ ya ait TGA termogramları

Maltoz içeren poliüretan yapılarına ait termal özelliklerin incelenmesi için ve termal kararlılıklarının belirlenmesi için TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle ısı kararlılığının belirlenmesi için TGA analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu şekilde tüm polimer yapılarına ait termogramları belirgin 3 temel kütle kaybı göstermiştir. Birinci kütle kaybı polimerik kütle kaybına hapsolmuş olan nemin uzaklaştığı 0-250 °C arasına kadar devam etmektedir. İkinci kütle kaybı 250-400 °C arasında görülmekte olup yumuşak segmenti oluşturan yapıların termal bozulmasıdır. Son kütle kaybı ise 400-500 °C arasında görülmüştür. Polimerik yapıdaki sert segmentlerin bozulması ve yapının karbonize olmasından kaynaklanır. Tüm polimerik yapı artan maltoz oranıyla kısmi bir termal kazanç kaydetmiştir. Buna bağlı olarak %15’ lik yapıda 600 °C’ deki kalıntı miktarı daha fazla gözlenmiştir.

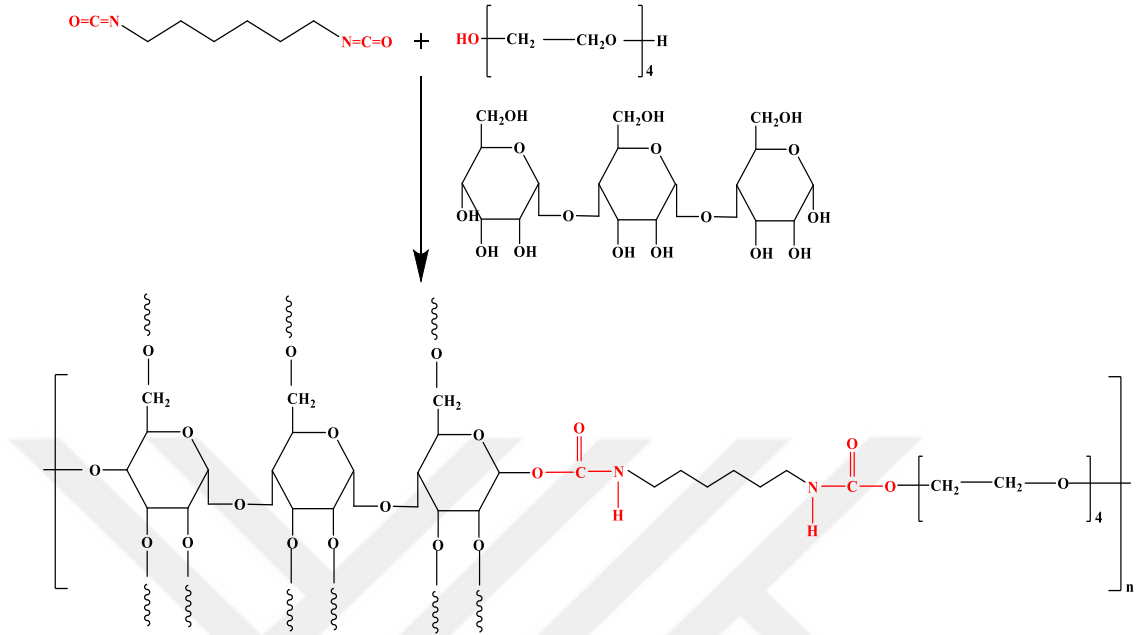


Şekil 4.8. HMDI-PEG200-M’ ya ait DSC termogramları

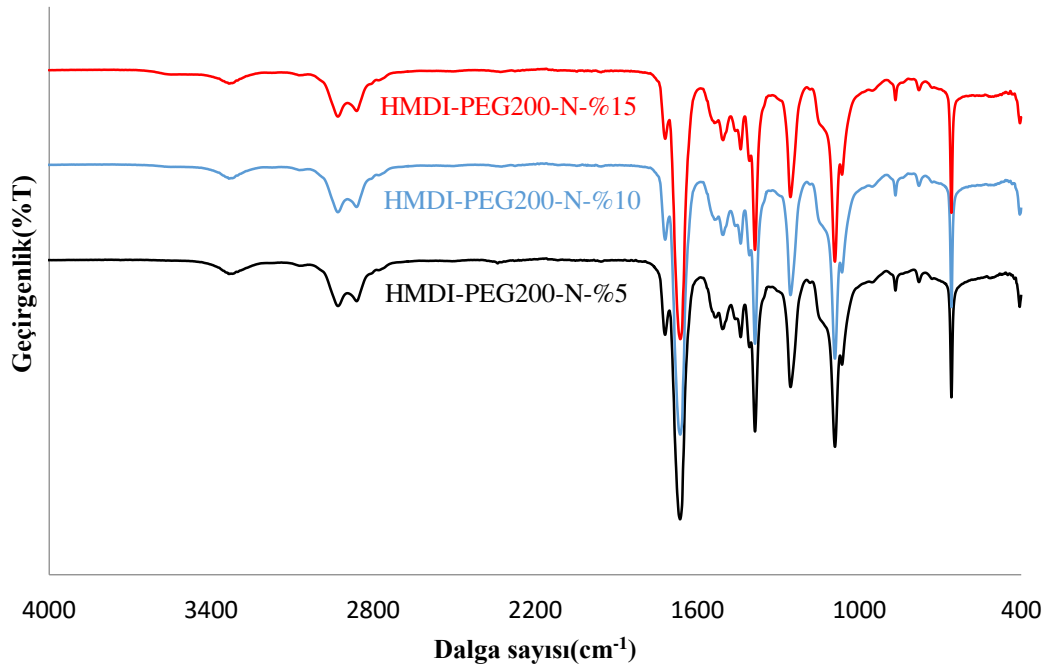
Şekil 4.8’ de PEG200 ve maltoz kullanılarak elde edilmiş olan yapılara ait DSC termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda belirgin ve net olarak polimerlerin T_g geçişleri görülmektedir. % 5 maltoz içeren yapıda T_g değeri 49.10 °C’dir. %15 olan yapıda ise 9.30 °C değerine kadar düşmüştür. Bu değerler artan maltoz miktarı ile T_g değerinin düşüş gösterdiğini yani serbest hacmin arttığını göstermektedir.

4.1.3. HMDI-PEG200-N poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.9’da verilmiştir.



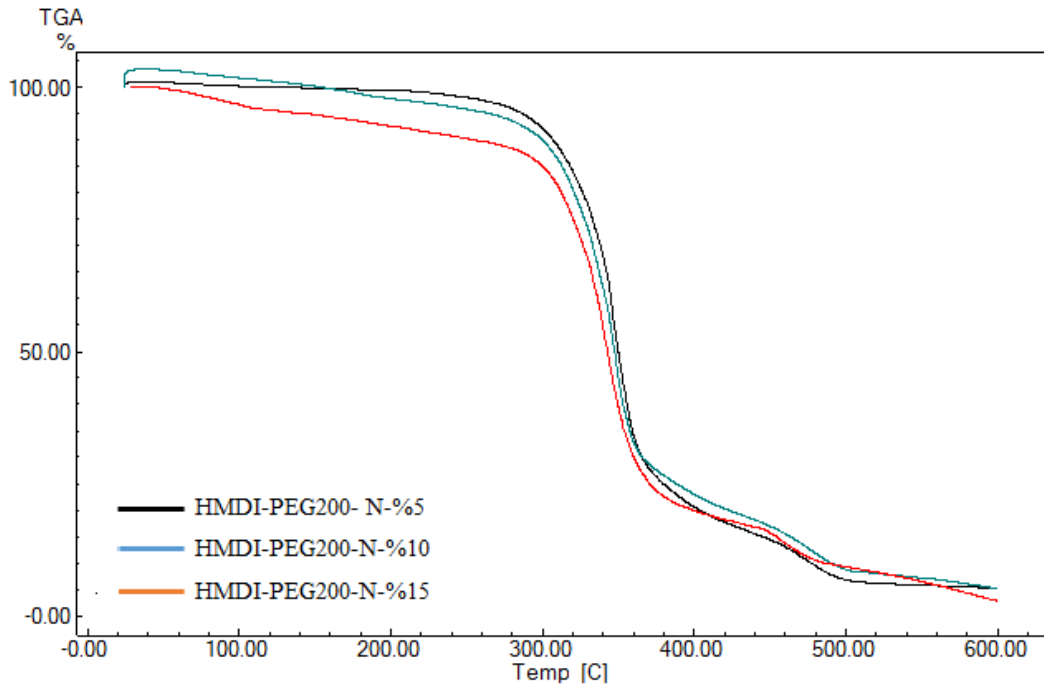
Şekil 4.9. HMDI-PEG200-N’ ya ait şematik görünüm



Şekil 4.10. HMDI-PEG200-N’ya ait FTIR spektrumu

Nişasta yüksek oranda –OH grubu bulunduran polimerik bir poliol kaynağıdır. PEG200 ile beraber HMDI ile polimerleştirildiğinde mat, beyaz, renkli ve yarı sert

yapılı polimerler elde edilmiştir. Elde edilen poliüretanlar yapısal olarak incelendiğinde temel üretan pikleri Şekil 4.10’ da net olarak görülmektedir. Bu spektrumlarda öncelikle polimerizasyonun tamamlandığını 2280 cm^{-1} ’deki monomerik diizosiyanat pikinin kaybolmasından anlaşılmaktadır. Elde edilen tüm polimerlerde 1610 cm^{-1} ’de karbonil gerilme titreşimi 1444 cm^{-1} ’de C-N gerilme titreşimi yine 1530 cm^{-1} ’de İzosiyanat bağı üzerindeki N-O gerime titreşimi üretan bağının oluştuğunu bize göstermektedir. Ayrıca yapıdaki alifatik ünitelerden kaynaklı C-H gerilme titreşimleri $2810\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Diğer önemli pikler ise 1060 cm^{-1} ’deki C-O gerilme titreşimi ve PEG yapılarından kaynaklı 1280 cm^{-1} ’deki C-O-C eterik gerilme titreşimi istenen yapının elde edildiğini bize ispatlamaktadır. Nişasta yapısı –OH grubu içerdiğinden dolayı bağlanma öncesi ve sonrasında belirgin bir değişim oluşmamaktadır. Bu nedenle $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ’de belirgin bir değişim yoktur.

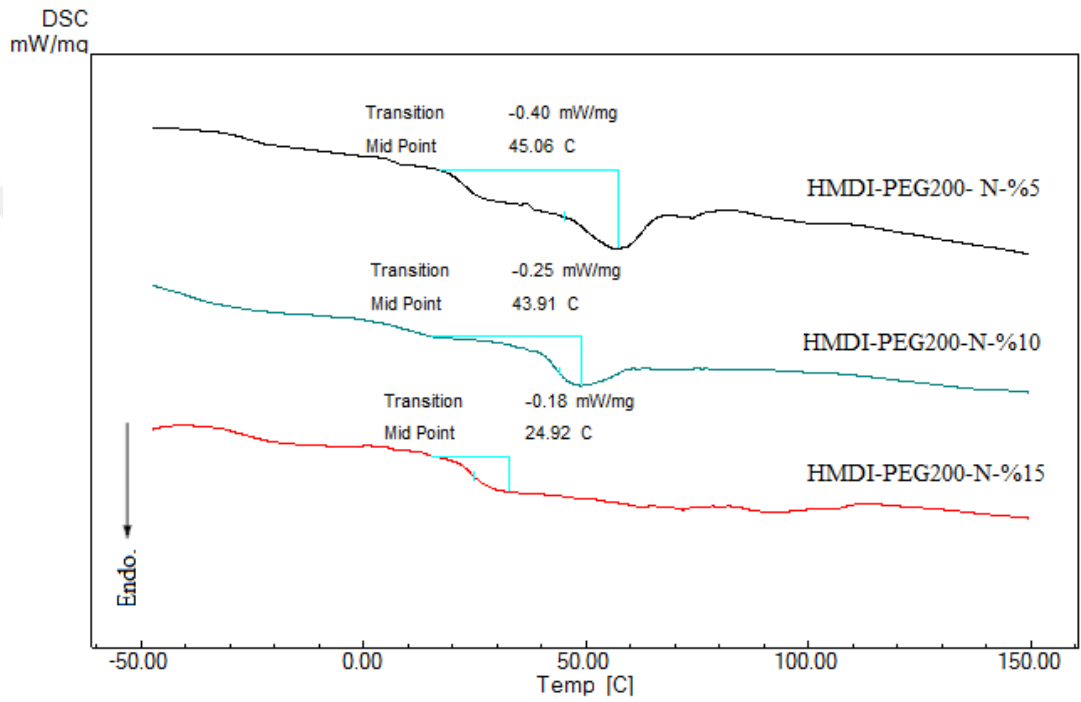


Şekil 4.11. HMDI-PEG200-N’ ya ait TGA termogramları

Nişasta içeren yapılarda termal kararlılığın tespit edilebilmesi için öncelikle TGA termogramları alınmıştır (Şekil 4.11). Bu termogramda tez kapsamında sentezlenen diğer poliüretanlara benzer olarak üç temel kütle kaybı görülmüştür. Bunlar öncelikle yapıya bağlanan nişasta grupları üzerinde tutunmuş olan nemin uzaklaşması yumuşak

segment yapılarının degradasyonu ve polimerik yapının bozunmasına ait kütle kaybıdır.

Birinci kütle kaybı nişasta miktarı arttıkça artmıştır. En yüksek nişasta oranında %13 civarındadır. İkinci kütle kaybı değeri yaklaşık %60-70 civarındadır. Üçüncü kütle kaybı değeri ise %20 civarında tespit edilmiştir. Artan nişasta miktarına bağlı olarak yapının termal bozunumu başlangıç değeri 303 °C' ye kadar artmıştır. Bu da nişasta oranı ile çapraz bağlanma oranının bize arttığını ispatlar.



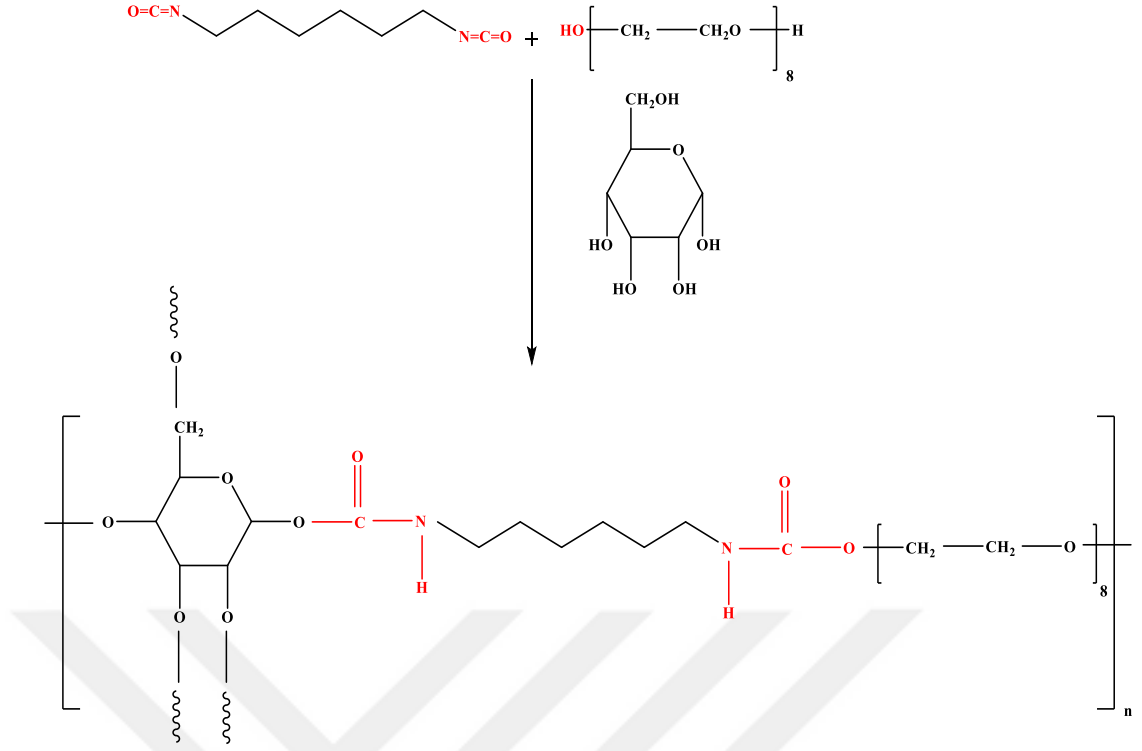
Şekil 4.12. HMDI-PEG200-N' ya ait DSC termogramları

Nişasta içeren polimerlerin T_g geçişleri ise DSC termogramları ile belirlenerek Şekil 4.12' de verilmiştir. Bu şekilde % 5,10,15 nişasta içeren yapılara ait T_g değerleri sırasıyla 45.06, 43.91 ve 24.92 °C olarak görülmüştür. Nişasta oranı arttıkça T_g değeri 20 °C kadar düşmüştür. Ancak T_g geçişleri de artan nişasta oranına bağlı olarak azalmaktadır. Bu azalış ve T_g değerindeki düşüş polimer serbest hacim değerinin nişasta ile bağlı olarak arttığını göstermiştir.

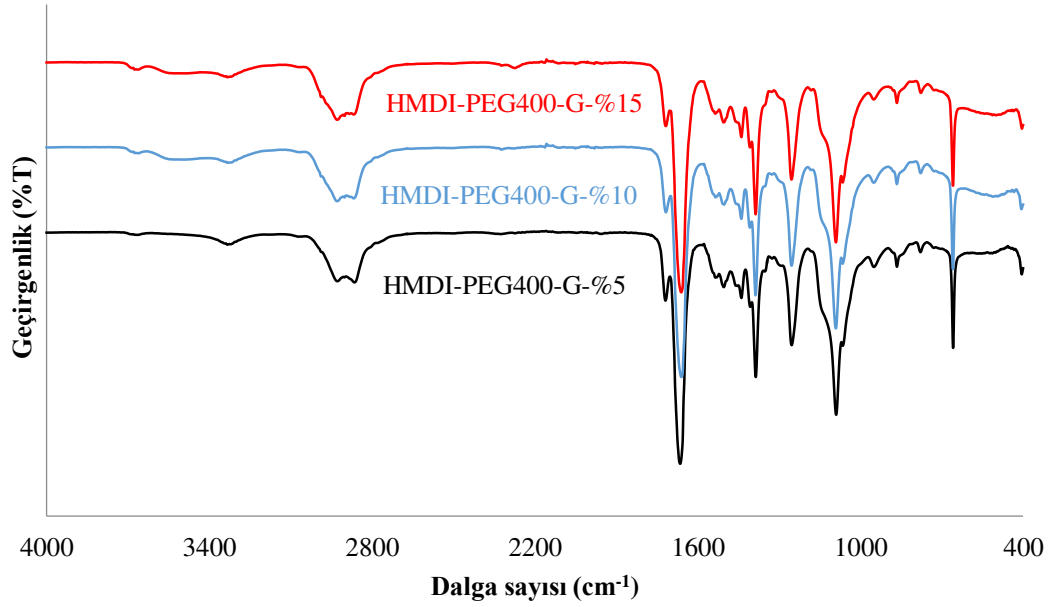
4.2. PEG400 Kullanılarak Sentezlenen Poliüretanların Karakterizasyonu

4.2.1. HMDI-PEG400-G poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.13' de verilmiştir.



Şekil 4.13. HMDI-PEG400-G' ya ait şematik görünüm

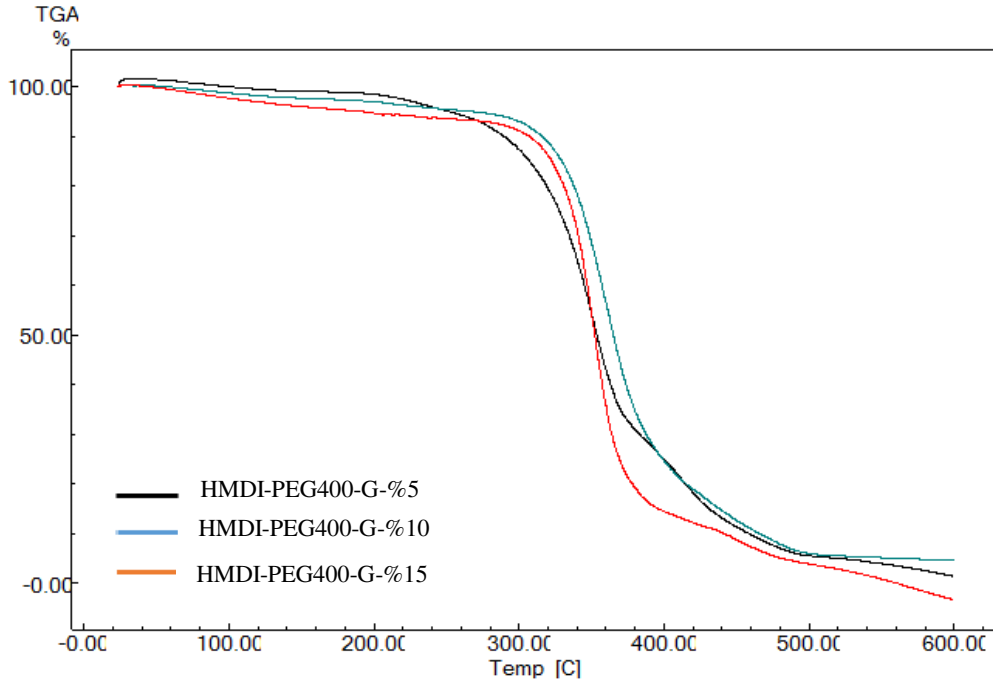


Şekil 4.14. HMDI-PEG400-G'ya ait FTIR spektrumu

Tez kapsamında HMDI ve glukoz kullanılarak sentezlenen PU yapıları PEG400 ünitesi ile beraber sentezlenmiştir. Bu sentezlerde PEG200'e oranla PEG400 yapısı kullanıldığında alifatik metil üniteleri şiddeti artmıştır. Özellikle 2750-2930 cm⁻¹'de geniş bir bant görünümünde alifatik CH₂ ünitelerine ait C-H gerilme titreşimlerini

görmekteyiz. Yine 725 cm^{-1} 'de uzun zincir CH_2 piki ince ve keskin bir pik olarak görülmektedir. Benzer olarak alifatik CH ünitelerine ait homolog CH_2 gruplarından kaynaklı 1462 ve 1381 cm^{-1} 'de C-H bending pikleri görülmektedir. Bu pikler sadece PEG ünitelerinden kaynaklı olmayıp aynı zamanda PU yapısındaki tüm alifatik gruplardan da kaynaklı olarak görülmektedir. Örneğin; HMDI yapısından kaynaklı CH_2 grupları ve glukoz ünitesinde bulunan gövde yapısındaki CH_2 pikleri bu piklere katkı sağlamaktadır.

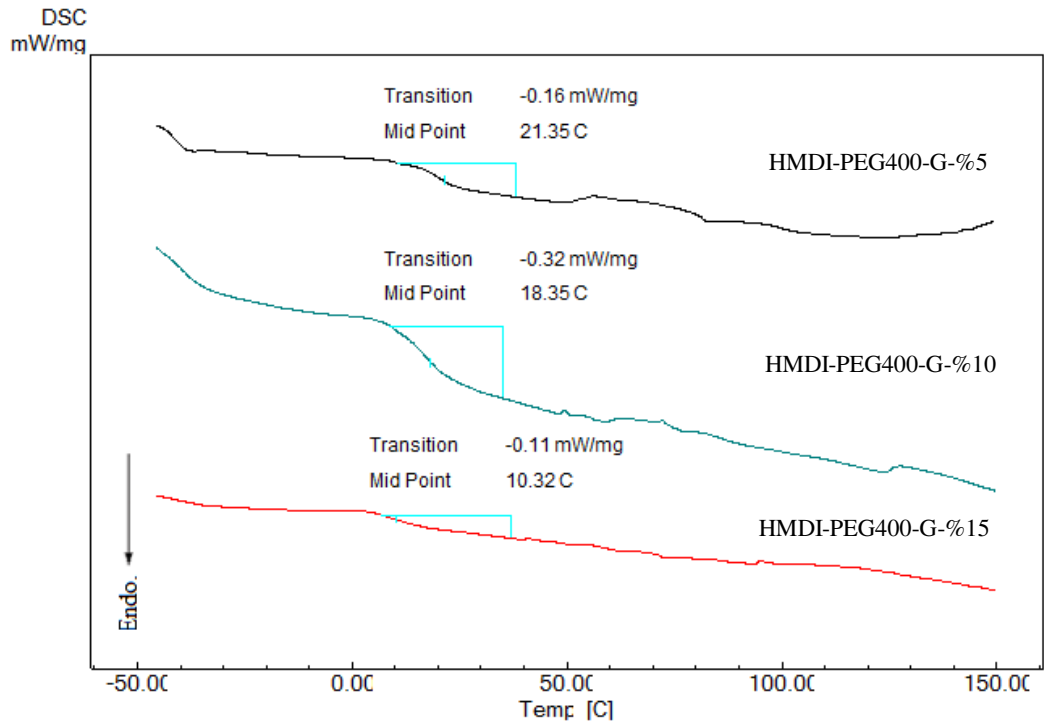
Şekil 4.14' deki FTIR spektrumları incelendiğinde ürethan bağı yapısından kaynaklı 1680 cm^{-1} 'de karbonil gerilme titreşimi 1444 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimi ürethan bağından kaynaklı olarak görülmektedir. Diğer karakteristik pikler ise 1200 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimi ve 1530 cm^{-1} 'de C-C titreşimleridir. Bu titreşimler PEG ve glukoz ünitelerinden kaynaklı olarak görülmektedir. Yine glukoz ünitelerinden kaynaklı olarak yüzey -OH gruplarına ait hidrojen bağı piki $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de bir bant görünümünde görülmektedir. Tüm bu pikler istenen yapının elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. HMDI-PEG400-G' ya ait TGA termogramları

HMDI-PEG400-G yapısına ait farklı glukoz konsantrasyonlarında elde edilen polimerlerin TGA termogramları Şekil 4.15'de verilmiştir. Bu termogramlardan genel olarak iki kütle kaybı belirgin bir şekilde görülmektedir. Birinci kütle kaybı $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e kadar devam etmekte olup zayıf bir kütle kaybıdır. Yapısal olarak polimerin yüzeyinde

ve bünyesinde bulunan nemin desorpsiyonunu göstermektedir. % 5 glukoz içeren polimer yapısında yaklaşık % 4 civarında gözlenirken; % 15 glukoz içeren polimer yapısında yaklaşık % 8 civarındadır. Glukoz miktarı arttıkça ilgili kütle kaybının değeri de büyümektedir. Diğer kütle kaybı ise çok belirgin bir şekilde gözlemlenen polimerik yapıyı degradasyonundan kaynaklanan termooksidatif bozunmaya aittir. Bu kütle kaybının değeri yaklaşık % 80 civarında olup polimer yapısındaki alifatik grupların termal degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Diizosiyanat yapısı açısından bu tip hidrojeller alifatik karakterli olduğundan dolayı yumuşak ve sert segment ayrılması gözlenmiş olup belirgin ve tek tip polimerik degradasyon piki görülmüştür.

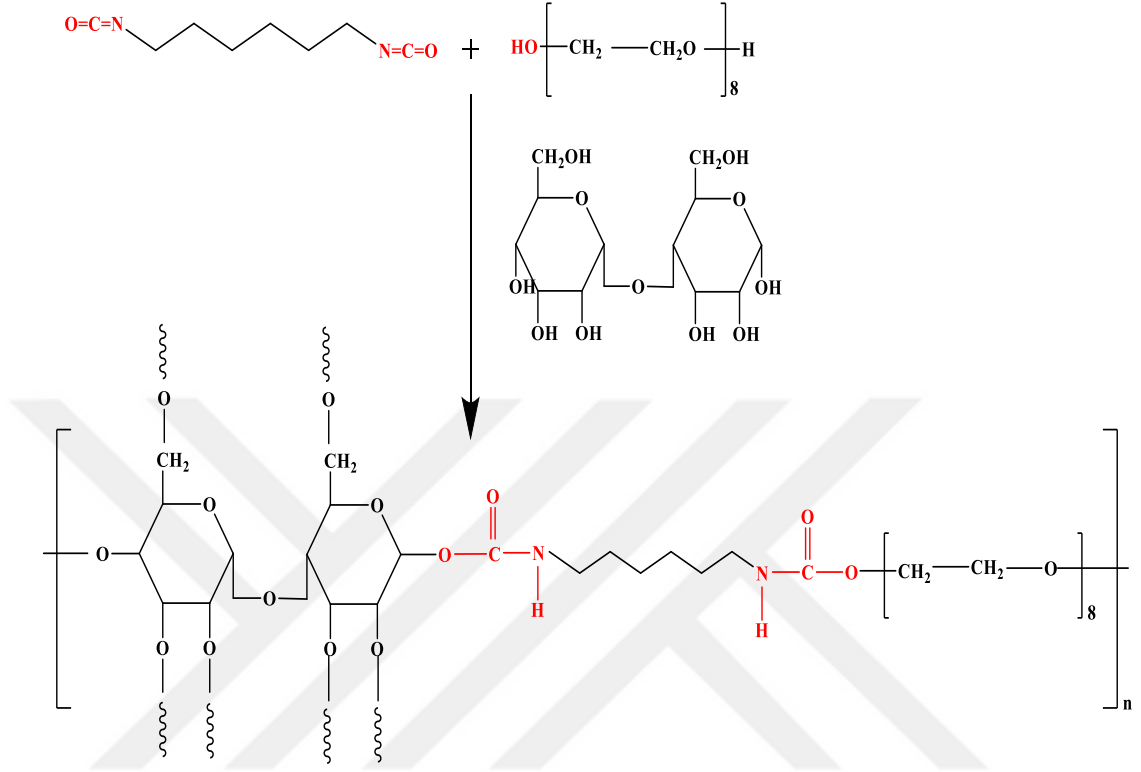


Şekil 4.16. HMDI-PEG400-G' ya ait DSC termogramları

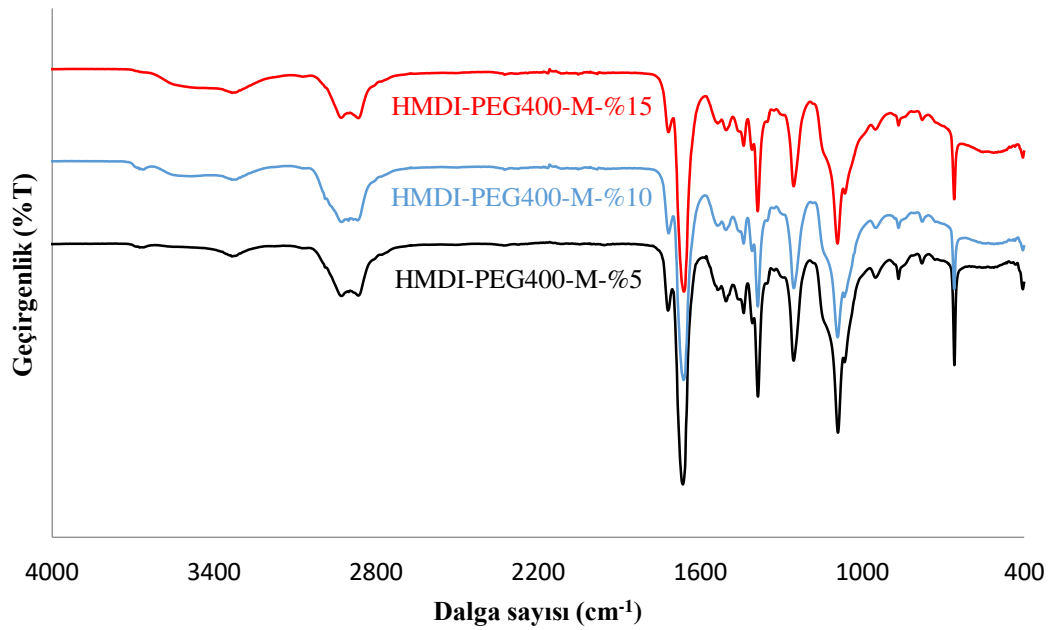
Şekil 4.16'da HMDI-PEG400-G yapılarına ait DSC termogramları ve T_g değerleri görülmektedir. Polimerik yapıdaki glukoz oranı arttıkça T_g değeri belirgin olarak düşmektedir. Bunun nedeni glukoz oranındaki artmaya bağlı olarak yapıdaki serbest hacmin artması zincirler arası mesafenin çoğalmasıdır. % 5, 10 ve 15 oranında glukoz içeren yapılar için T_g değerleri sırasıyla 21.35, 18.35 ve 10.32 olarak görülmüştür. Bu değerler vücut sıcaklığının altında olduğu için ilgili yapı biyokimyasal uygulamalar için uygun olarak görülmüştür.

4.2.2. HMDI-PEG400-M poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. HMDI-PEG400-M’ ya ait şematik görünüm



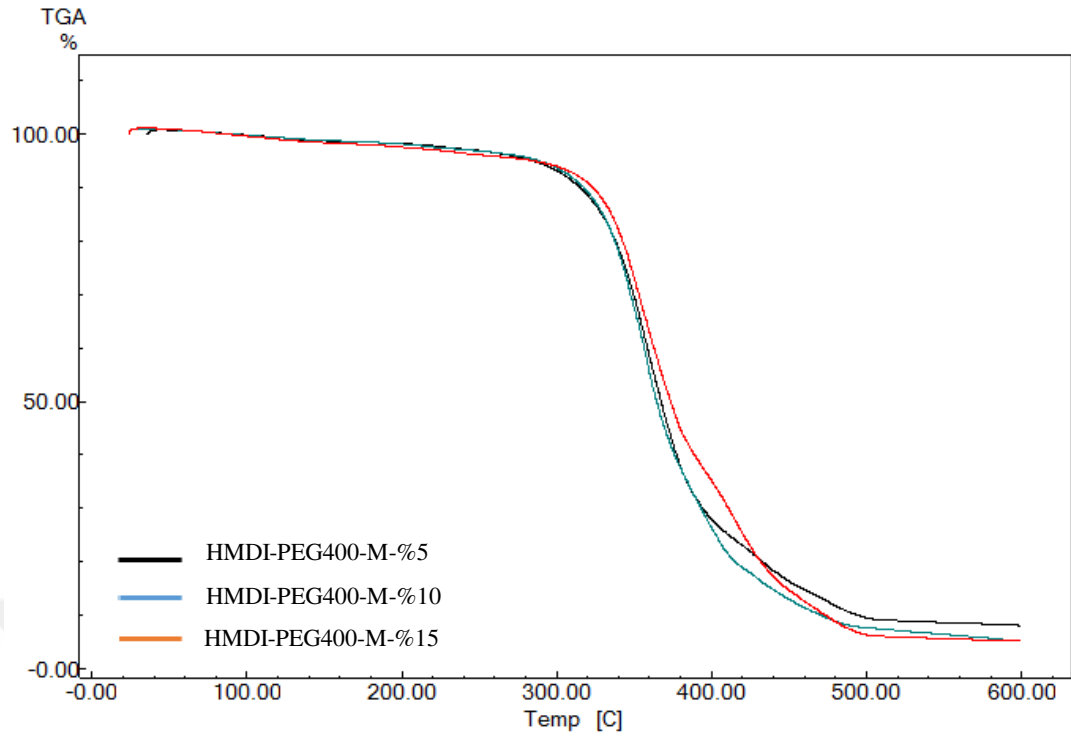
Şekil 4.18. HMDI-PEG400-M’ya ait FTIR spektrumu

Maltoz yaygın kullanılan bir disakkarittir ve PU sentezi açısından önemli fonksiyonel özellikler taşımaktadır. Çalışma kapsamında farklı oranlarda maltoz kullanılarak oldukça esnek ve dayanıklı PU yapıları elde edilmiştir. HMDI, PEG400 ve maltoz yapısından elde edilen poliüretanlara ait FTIR spektrumu Şekil 4.18’ de verilmiştir. Öncelikle bu spektrum incelendiğinde 2220 cm^{-1} ’de hiçbir pik görülmektedir. Bu nedenle yapıda hiç serbest izosiyanat kalmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca istenen üretan yapısının oluştuğunu karakteristik üretan piklerinden de rahatlıkla anlamaktayız. 1682 cm^{-1} ’de üretan bağı karbonil gerilme titreşimini 1460 cm^{-1} ’de C-N gerilme titreşimini görmekteyiz. Bu pikler bize üretan bağının varlığını göstermektedir. HMDI yapısı alifatik karakterde olduğundan dolayı bu sentezde kullanılan tüm monomerler alifatik karakterlidir ve bu alifatik yapılara ait genel gerilme titreşimlerini $2790\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ ’de C-H gerilme titreşimi $1448\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ ’de C-N bending piki ve 726 cm^{-1} ’de CH_2 ünitesi rocking (sallanma piki) piklerini görmekteyiz. PEG ünitesinden kaynaklı olarak 1272 cm^{-1} ’de C-O-C eterik gerilme titreşimlerini net bir şekilde görmekteyiz. Şekil 4.10’daki her üç spektrumda da bu piklerin varlığı istenilen yapıya ulaşıldığını bize göstermektedir.

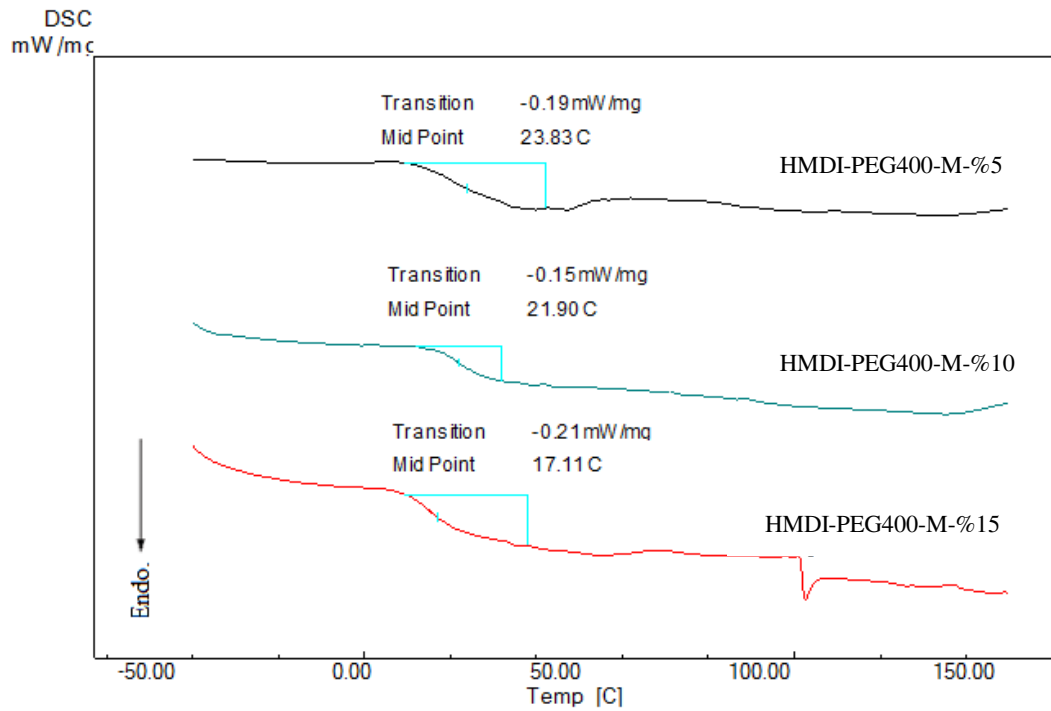
Maltoz miktarındaki artışa bağlı olarak polimer yapısındaki serbest -OH gruplarının sayısı da artmaktadır. Böylece $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ’deki hidrojen bağlarının -OH gruplarından kaynaklı pik şiddetleri de artmaktadır. Buda istenilen oranda maltoz grubunun yapıya dahil olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.19’da %5-10-15 oranlarında maltoz içeren polimerlere ait termogramlar görülmektedir. Bu termogramlarda polimerik yapının $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarına kadar kararlı ve dayanıklı olduğu görülmektedir. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra $300\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ arası belirgin ve net bir kütle kayıpları ile bozunmaktadır. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ öncesinde ise $100\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında her polimer için benzer olacak şekilde yaklaşık %4 civarında dehidrasyon piki görülmektedir. Glukoz yapısında görülen TGA’lardan farklı olarak bu pikin her polimer türü için yaklaşık aynı değeri vermesi yapıdaki maltoz konsantrasyonundan farklı olarak nem adsorpsiyonunun belirgin bir değerde kaldığını bize göstermektedir.

Şekil 4.20’de bu yapılara ait DSC termogramları görülmektedir. Bu termogramlarda %5-10-15 oranında maltoz içeren yapıların T_g değerlerini 23.83 , 21.90 ve $17.11\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Polimerik yapıların T_g geçişleri oldukça belirgin olarak görülmüştür. Maltoz konsantrasyonu arttıkça T_g değeri belirgin olarak azalmaktadır.



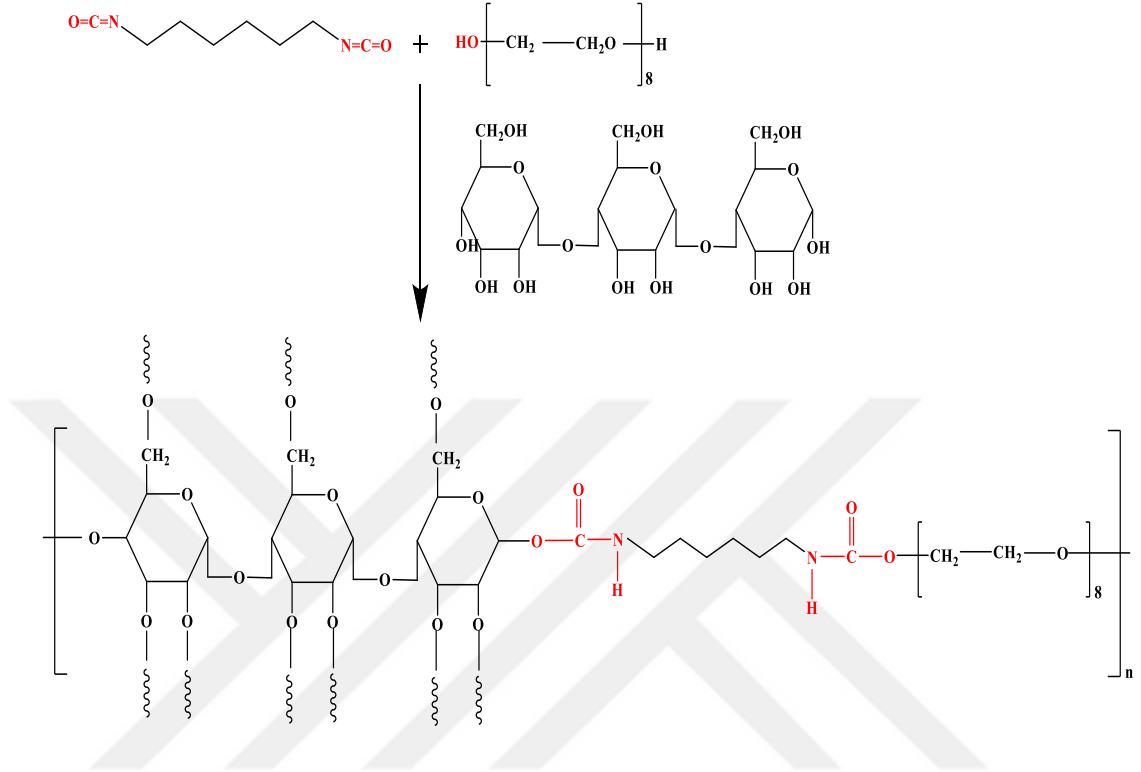
Şekil 4.19. HMDI-PEG400-M' ya ait TGA termogramları



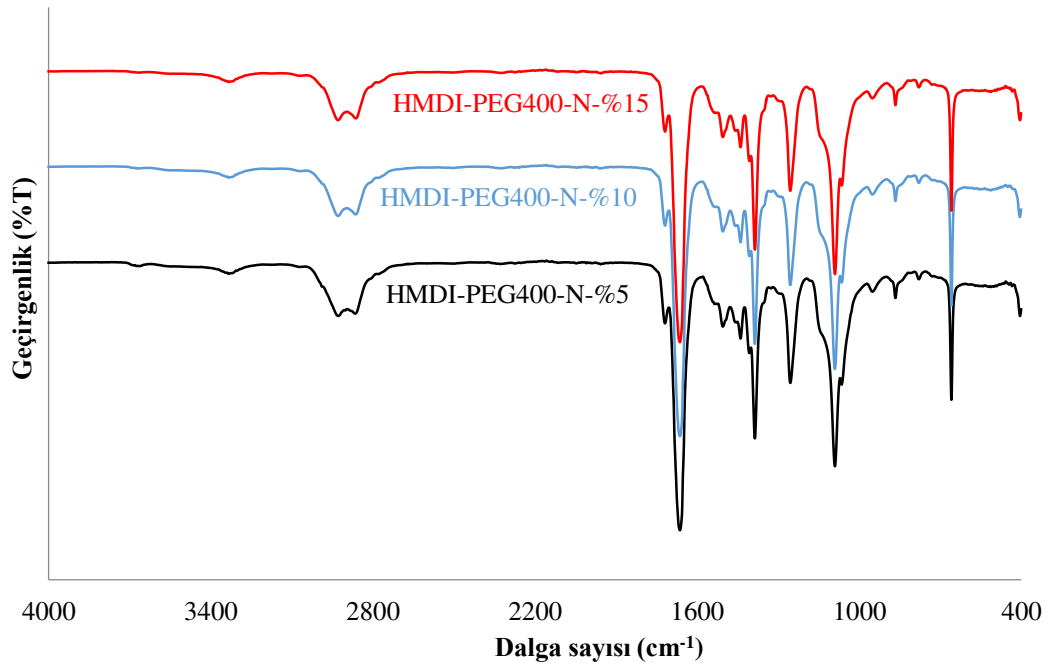
Şekil 4.20. HMDI-PEG400-M' ya ait DSC termogramları

4.2.3. HMDI-PEG400-N poliüretan yapılarının karakterizasyonu

Monomerler ve sentez sistemine ait şematik gösterim Şekil 4.21’de verilmiştir.

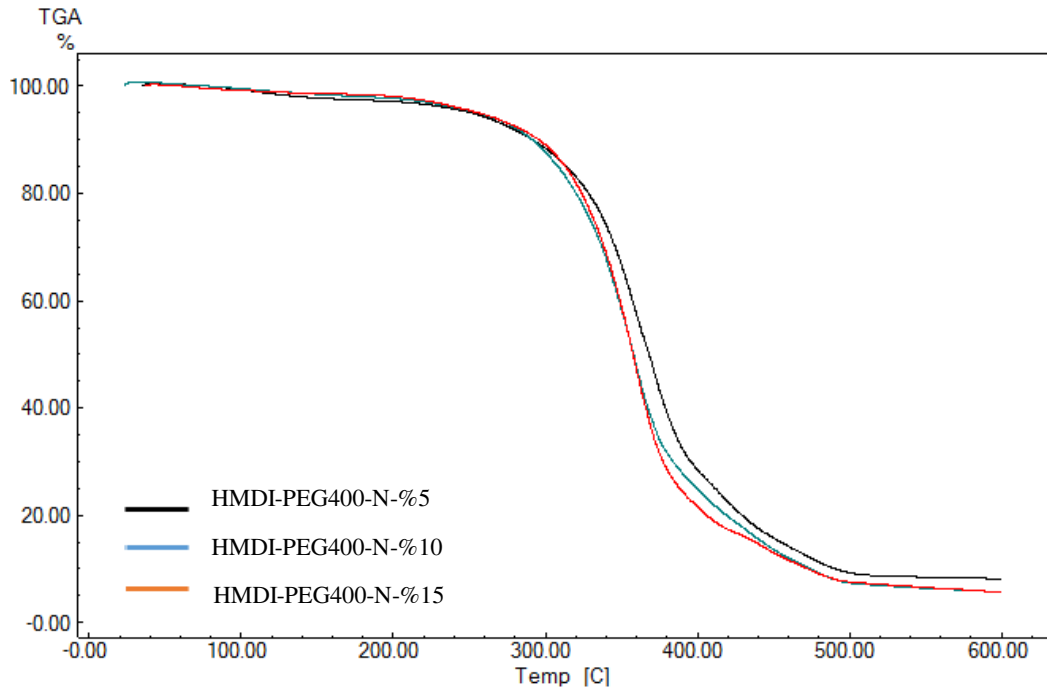


Şekil 4.21. HMDI-PEG400-N’ ya ait şematik görünüm



Şekil 4.22. HMDI-PEG400-N’ya ait FTIR spektrumu

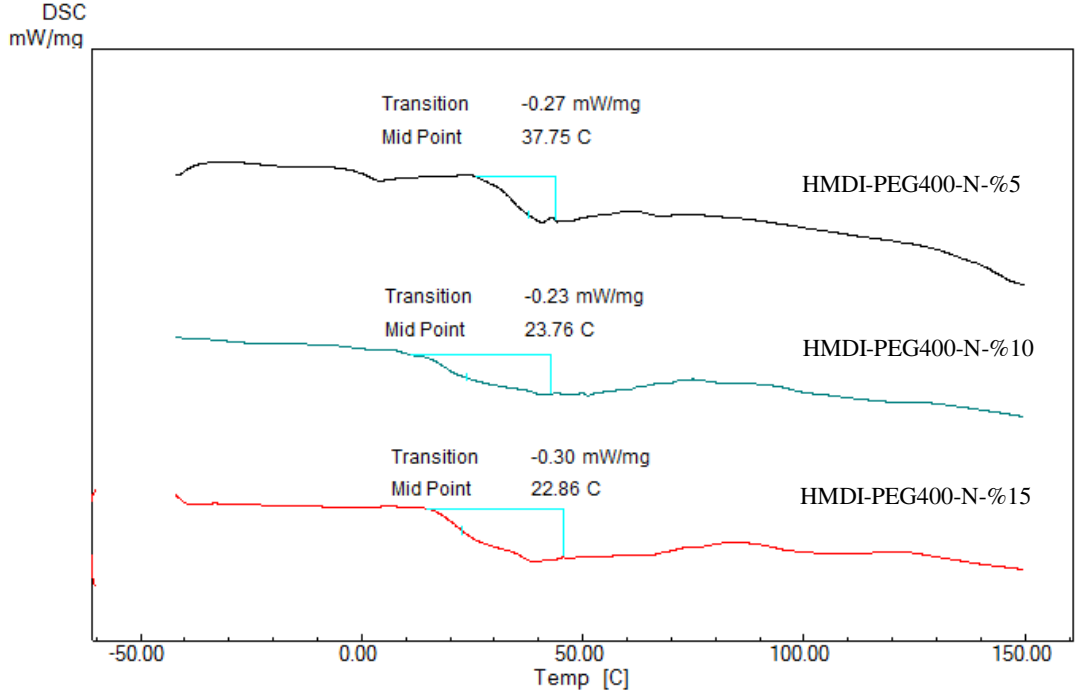
Bir polisakkarit olan nişasta kullanılarak sentezlenen PEG ve HMDI yapılarıyla PU sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde istenilen yapının elde edildiği FTIR spektrumları ile kontrol edilmiştir. Bu yapılara ait FTIR spektrumları Şekil 4.22’ de kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu spektrumlarda yapıda bulunan üç temel üniteye ait pikler net olarak görülmektedir. Örneğin; üretan bağından kaynaklı karbonil gerilme titreşimleri ve C-N gerilme titreşimleri sırasıyla 1620 ve 1440 cm^{-1} ’de görülmektedir. İkinci temel ünite PEG ve nişasta ünitelerinden kaynaklı 1276 cm^{-1} ’de C-O-C gerilme titreşimleri ve son olarak HMDI ve PEG yapısındaki alifatik gruplar ile nişasta ana iskeletindeki CH_2 ünitelerinden kaynaklı alifatik C-H gerilme titreşimleridir. Bu titreşimler özellikle 728 cm^{-1} ’de ince ve keskin bir pik olarak ve 1482 cm^{-1} ’de ve 1362 cm^{-1} ’de şiddetli birer pik olarak görülmektedir. Alifatik metil gruplarına ait en temel özellik ise 2800-2950 cm^{-1} ’de bulunan bant piki ile ispatlanabilir. Tüm bu pikler istenilen yapının elde edildiğini bize net bir şekilde koymaktadır. Elde edilen tüm bu PU yapıları Infrared Spektrumuna ek olarak termal analiz teknikleriyle de incelenmiştir. Bu analizlerde polimerik yapıların kararlılığı TGA termogramları ile incelenirken T_g geçişleri DSC termogramları ile belirlenmiştir.



Şekil 4.23. HMDI-PEG400-N’ ya ait TGA termogramları

Şekil 4.23’de bir polisakkarit yapısına sahip olan nişasta temelli polimerlerin TGA termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda 100-200 $^{\circ}\text{C}$ aralığında yaklaşık % 6

civarında bir kütle kaybı yapıya fiziksel olarak bağlanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklı olarak görülmektedir. 290-500 °C arasında ise iki kademeli tek bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kayıpları polimerik yapının termal degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Diğer PEG400 yapılarından farklı olarak nişasta grupları 390 °C'e kadar dik bir şekilde degrede olmakta ve diğer gruplar ise 390-500 °C civarında bozunmaktadır.

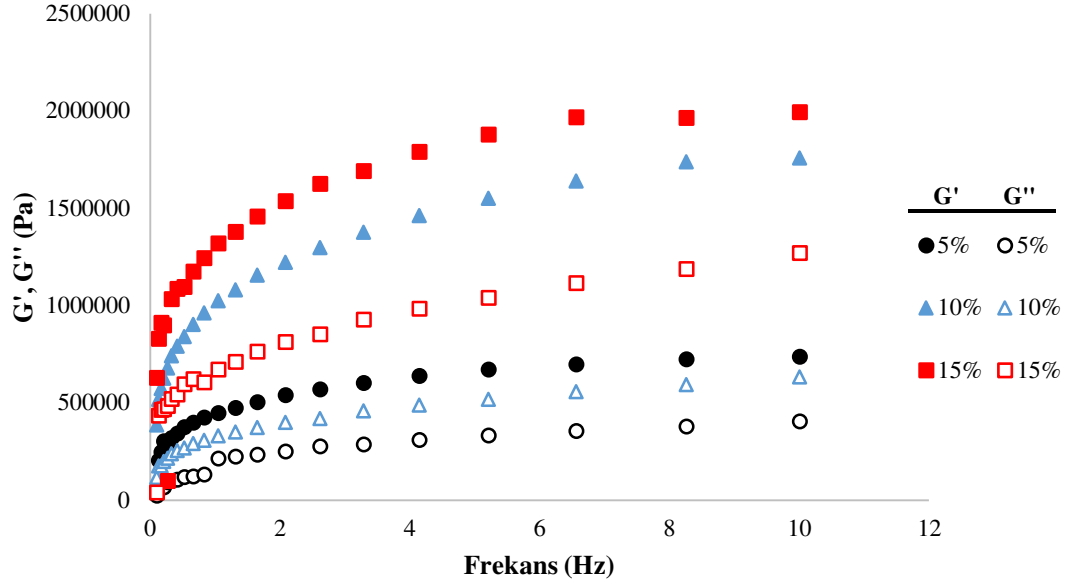


Şekil 4.24. HMDI-PEG400-N' ya ait DSC termogramları

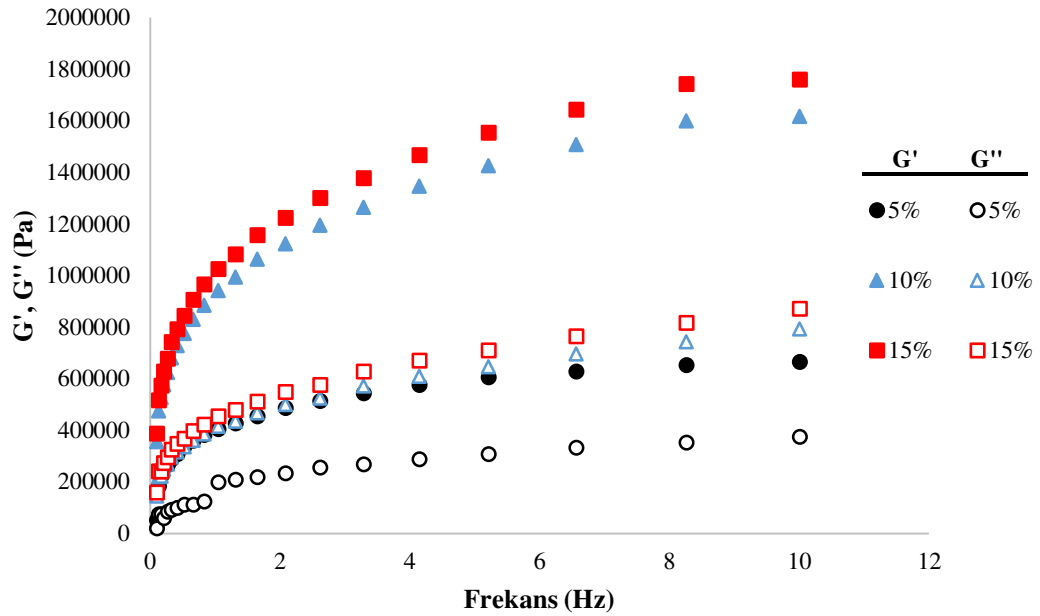
Şekil 4.24'de HMDI-PEG400-N'a ait DSC termogramları ve T_g değerleri verilmiştir. Bu değerler %5-10-15 N içeren yapılar için sırasıyla 37.75, 23.76 ve 22.86 °C olarak gözlenmiştir. Bu değerler maltoz ve glukoz içeren yapılara göre biraz daha yüksek görülmektedir. Bunun nedeni nişasta yapısının bir polisakkarit olması ve pek çok yerinden izosiyanatlar bağlanarak bir ağ yapısı oluşturmasıdır. Yapıdaki nişasta oranı arttıkça T_g değeri de düşmektedir. Bunun nedeni ise artan nişasta konsantrasyonu ile zincirler arasındaki boşlukların çoğalması ve yapısal esnekliğin artmasından kaynaklanmaktadır.

4.3. Poliüretanın Reolojik Karakterizasyonları

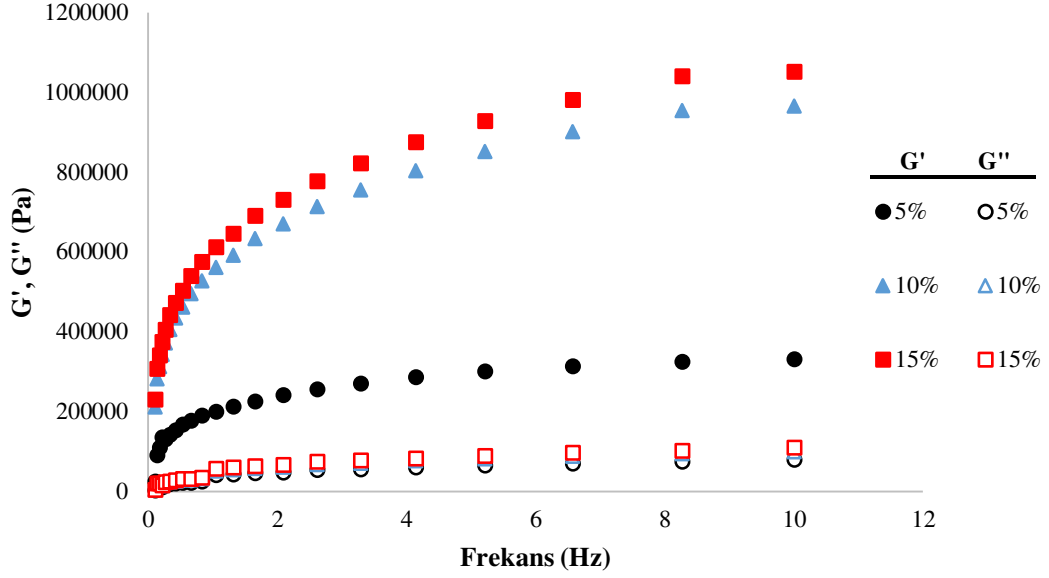
4.3.1. PEG200 kullanılarak sentezlenen poliüretanların reolojik karakterizasyonları



Şekil 4.25. HMDI-PEG200-G için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.



Şekil 4.26. HMDI-PEG200-M için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü



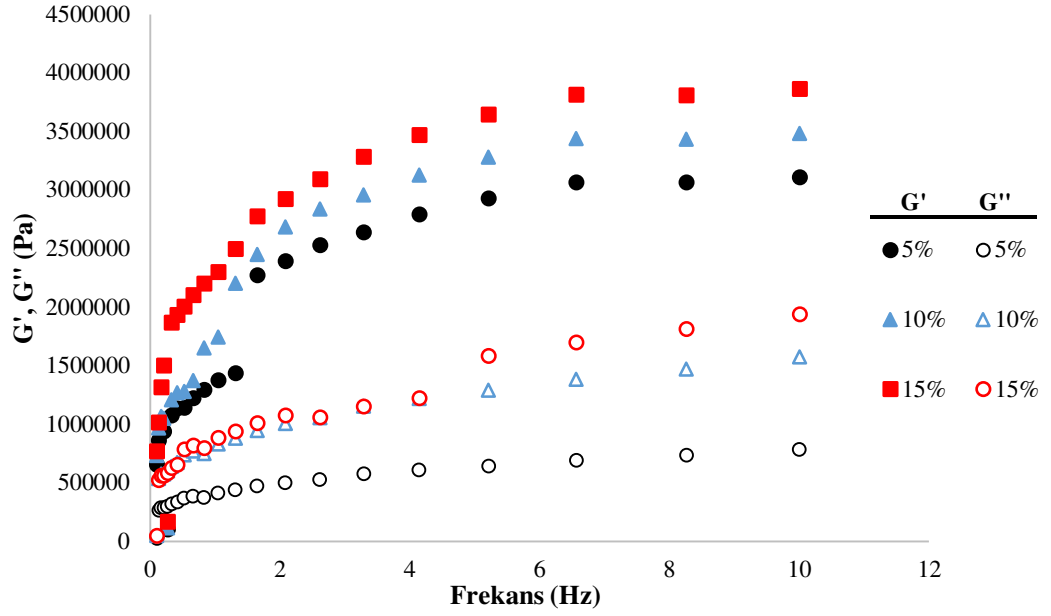
Şekil 4.27. HMDI-PEG200-N için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 karbonhidrat temelli poliüretan sentezleri için 25 °C'de depolama ve kayıp modüllerinin frekansa bağımlılığı gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde genel olarak depolama modülleri kayıp modüllerinden büyük çıkmıştır ($G' > G''$). Bu değer kayıp modülünden büyük çıkması elastikiyetin yüksek olduğunu göstermektedir.

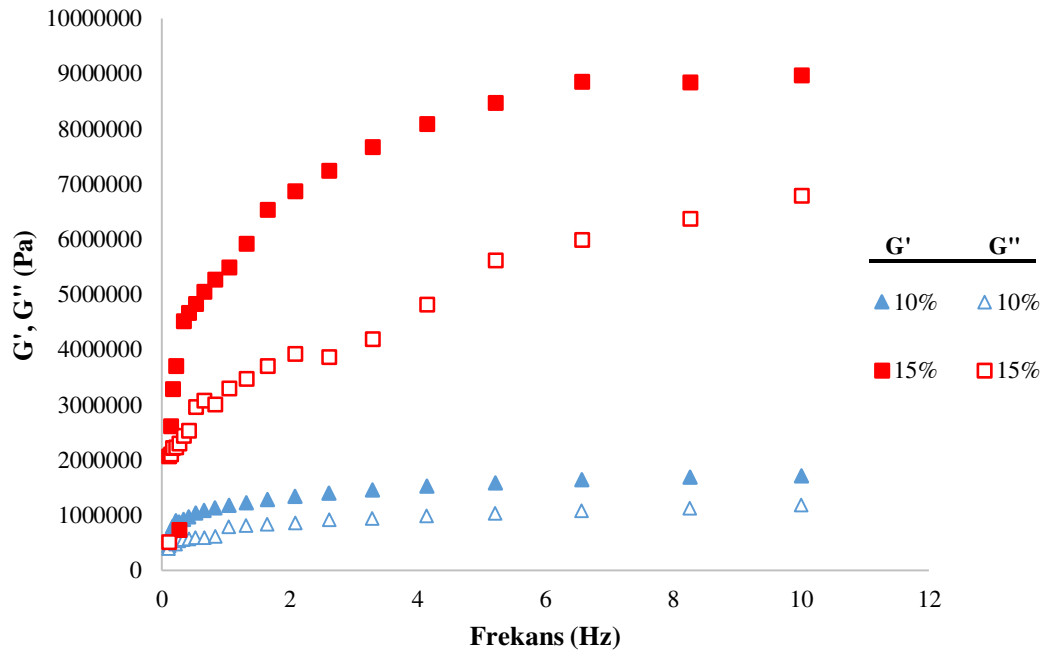
Şekil 4.25 incelendiğinde % 5 glukoz konsantrasyonu için ortalama G' değeri 4.57×10^5 Pa iken, % 15 glukoz konsantrasyonunda ortalama G' değeri 1.32×10^6 Pa olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuç poliol kaynağı olarak kullanılan glukozun konsantrasyonu arttıkça elastikiyetinde arttığını göstermektedir. Benzer yorumlar Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 içinde yapılabilir.

HMDI-PEG200 kullanılarak sentezlenen üç farklı konsantrasyonda (% 5,10,15) glukoz maltoz ve nişasta için % 15 konsantrasyonda ve frekans değeri 10 Hz'de depolama modülü en yüksek glukozda elde edilmiştir.

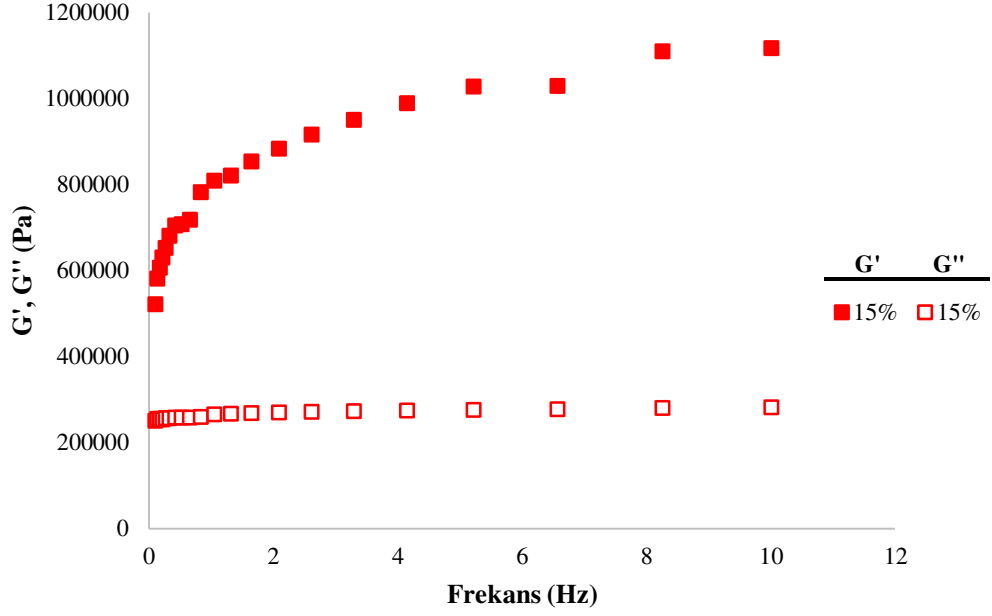
4.3.2. PEG400 kullanılarak sentezlenen poliüretanların reolojik Karakterizasyonları



Şekil 4.28. HMDI-PEG400-G için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.



Şekil 4.29. HMDI-PEG400-M için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.



Şekil 4.30. HMDI-PEG400-N için depolama (G') ve kayıp (G'') modülü.

25 °C'de reolojik ölçümleri yapılan karbonhidrat temelli poliüretanların sentezi için depolama ve kayıp modülleri Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir. Sentez aşamasında diol kaynağı olarak kullandığımız polietilen glikolün molekül ağırlığı arttığı için daha esnek elastomerler elde edildi. Grafikler incelendiğinde tüm poliüretan sentezlerinde depolama modülleri kayıp modüllerinden büyük çıkmıştır ($G' > G''$). Bu değerın kayıp modülünden büyük çıkması elastikiyetin yüksek olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.28 incelendiğinde % 5 glukoz konsantrasyonu için ortalama G' değeri 1.76×10^6 Pa iken, % 15 glukoz konsantrasyonunda ortalama G' değeri 2.4×10^6 Pa olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuç poliol kaynağı olarak kullanılan glukozun konsantrasyonu arttıkça elastikiyetinde arttığını göstermektedir. Benzer yorumlar Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 içinde yapılabilir. Şekil 4.29 sadece % 10,15 için sentezlenen poliüretanların reolojik ölçüm sonuçlarını vermektedir. % 5 maltoz için elde edilen ürün reolojik ölçüm için istenilen formda olmadığından ölçümü yapılmamıştır. Aynı durum % 5,10 nişasta için de geçerlidir.

HMDI-PEG200-G ve HMDI-PEG400-G sentezleri için elastikiyet modülleri karşılaştırıldığında % 5 glukoz için G' modülü PEG molekül ağırlığı arttığında % 425,399 artmıştır. % 10 glukoz ve % 15 glukoz için G' modülündeki artışlar sırasıyla % 89,99 ve % 82,557'dir. Benzer yorumlar HMDI-PEG200-M ve HMDI-PEG400-M sentezleri için % 10 ve % 15 maltoz için hesaplanabilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri biyomalzeme bilimidir. Biyomalzemeler, temel olarak insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan biyolojik sıvılarla temas halinde olan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Son yıllarda biyomalzeme alanı yoğun ilgi görmektedir. Bunun en önemli nedeni dünya nüfusunun giderek yaşlanması ve tedaviye olan ihtiyacın artmasıyla biyomalzemeleri medikal alanda önemli bir yere ulaştırmıştır. Biyomalzemeler içinde en çok kullanılan malzemeler polimerlerdir. Polimerik malzemeler, sonda ve yapay damar dokuları, kan pompa rezervuarları, kan diyalizleri için membran, nakledilebilir göz lensleri, drenaj hortumları, kemik çimentosu, biyomedikal cihaz kaplamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Polimerik biyomalzemeler içinde en çok tercih edilen poliüretanlardır. Günümüzde poliüretan sentezlerinin büyük bir çoğunluğu polioller ve diollerin yanında diizosiyanatların kullanımı ile gerçekleşmektedir. Bu tez kapsamında biyomedikal alanda kaplama malzemesi olarak kullanılacak olan poliüretan sentezinde diizosiyanat kaynağı olarak heksametilendiizosiyanat, polioller kaynağı olarak farklı konsantrasyonlarda glukoz, maltoz ve nişasta; diol kaynağı olarak PEG200 ve PEG400 kullanılmıştır. Sentezlenen karbonhidrat temelli alifatik yapıdaki poliüretanların FTIR, TGA, DSC ve Reolojik ölçümleri yapılmıştır.

Karbonhidrat temelli alifatik yapıdaki poliüretan yapılarının takibi sırasında FTIR analizinde bütün spektrumlarında 2280 cm^{-1} civarındaki izosiyanat pikinin tamamen kaybolduğu bu nedenle polimerizasyon dönüşümünün gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Bu pikin tamamen kaybolmuş olması monomer kalıntısı bulunmadığının da ayrı bir kanıtıdır. Ayrıca 1620 cm^{-1} 'de üretilen bağ karbonil gerilimi titreşimi, 1440 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme titreşimleri, alifatik gruplardan kaynaklı $2830\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 1060 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Çalışmamızdaki FTIR yorumları literatür ile uyum içinde olduğunu göstermektedir (Zia vd., 2008).

Farklı dioller ve polioller kullanılarak elde edilen poliüretanların termal analizleri TGA ve DSC termogramlarıyla incelenmiştir. Elde edilen DSC termogramlarına bakıldığında polioller kaynağı konsantrasyonu arttıkça polimerlerin T_g değerleri azalmıştır. T_g değerlerindeki bu azalış artan polioller konsantrasyonu ile zincirler arası boşlukların çoğalması ve yapısal esnekliğin artmasından kaynaklanmaktadır.

Poliüretanlar biyomalzeme olarak çok fazla tercih edildiğinden esneklik, yumuşaklık ve esneme kriterleri önemli parametrelerdir. Bu nedenle poliüretanın reolojik özellikleri önemlidir. Çalışma kapsamında sabit gerilim altında poliüretanların frekansa bağlı olarak depolama ve kayıp modülleri hesaplanarak elastikiyetleri hakkında yorumlar yapılmıştır.

Malzemenin elastik yapısını incelerken depolama modülüne bakılırken, malzemenin viskoz yapısını incelemek için kayıp modülü dikkate alınmaktadır. Larson, sıvı ve katı maddeler için depolama ve kayıp modülü arasındaki ilişkiye açıklık getirmiştir. Larson'a göre sıvı benzeri davranış için depolama modülü kayıp modülünden küçük olduğunu bildirmiştir ($G' < G''$). Katı benzeri davranışlar için ise modüller arası ilişki sıvının tam tersidir (Larson, 1999). Bu çalışmamızdaki reolojik karakterizasyonla elde ettiğimiz 25 °C'de kütlece %5, 10, 15 fraksiyonlarında sentezlenmiş olan HMDI-PEG200 ve HMDI-PEG400 poliüretanlarının genel olarak depolama modülleri kayıp modüllerinden büyük çıkmıştır ($G' > G''$). Bu çalışmada elde edilen sonuç literatür ile uyumludur. Depolama modülünün kayıp modülünden büyük çıkması elastikiyetin yüksek olduğunu göstermektedir. % 5 glukoz için ortalama depolama modülü % 15 glukoz için ortalama depolama modülü ile kıyaslandığında arttığı görülmüştür. Bu sonuç poliol konsantrasyonu arttıkça elastikiyetin arttığını göstermektedir. HMDI-PEG200 kullanılarak yapılan poliüretan sentezlerinde %15 glukoz, maltoz ve nişasta için ortalama depolama modülleri sırasıyla 1.32×10^6 Pa, 1.07×10^6 Pa ve 6.37×10^5 Pa değerleri elde edilmiştir. Bu değerler yorumlandığında depolama modülünün en yüksek %15 glukozda elde edildiği görülmüştür.

HMDI-PEG400-%5-M, HMDI-PEG400-%5-N ve HMDI-PEG400-%10-N sentezlerinde elde ettiğimiz poliüretanlar reolojik ölçüm için istediğimiz formda olmadığından elastikiyetlerine bakılamamıştır.

HMDI-PEG400-%15G, HMDI-PEG400-%15M ve HMDI-PEG400-%15N içeren poliüretan sentezlerinin depolama ve kayıp modüllerinin frekansa bağımlılığı incelendiğinde bu üç sentezde de depolama modülleri kayıp modüllerinden büyük çıkmıştır. Sırasıyla bu üç sentezin ortalama depolama modülleri 2.4×10^6 Pa, 5.70×10^6 Pa ve 8.15×10^5 Pa'dır. Böylelikle en yüksek elastikiyet HMDI-PEG400-%15-M sentezinden elde edilmiştir.

Diol kaynağı olarak kullanılan glukoz, maltoz ve nişastanın %15 konsantrasyon için PEG200 ve PEG400 poliüretan sentezlerinde ortalama depolama modüllerinin değerleri Çizelge 5.1’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.1. Hekzametilen diizosiyanat ile sentezlenen poliüretanlara ait ortalama depolama modülleri

Diol Kaynağı	% Poliöl Oranı	Poliöl Kaynağı	Ortalama Depolama Modülü (G'), Pa
PEG200	%15	Glukoz	1.32×10^6
		Maltoz	1.07×10^6
		Nişasta	6.37×10^5
PEG400	%15	Glukoz	2.4×10^6
		Maltoz	5.70×10^6
		Nişasta	8.15×10^5

Çizelge 5.1 incelendiğinde ortalama depolama modüllerini büyükten küçüğe doğru sıraladığımızda en yüksek depolama modülü HMDI-PEG400-%15-M için elde edilmiştir. Bu sonuç sentezi gerçekleşen poliüretanlar içerisinde elastikiyetin en yüksek maltoz için elde edildiğini göstermektedir.

Çalışmamızın sonucunda depolama modülü yüksek poliüretanlar elde edilmiştir. Bu poliüretanların biyomedikal alanda biyomalzeme olarak kullanılabilmesi için daha sonraki çalışmalarda biyouyumlulukları ve ayrıntılı uygulamalı deneylerinin yapılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Adsuar, M.S., Papon, E., Villenave, J.J. (2000). Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers. *Polym Int*, **49**, 591-598.
- Alfanzo, T.A., Sánchez, M.A., Franso, J.M. (2017). Preparation, characterization and mechanical properties of bio-based polyurethane adhesives from isocyanate-functionalized cellulose acetate and castor oil for bonding wood. *Polymers*, **9**, 132.
- Altıntaş, Z. (2012). *Termoplastik poliüretan sentezi ve kompozit hazırlama uygulamaları*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Anonymous. (2017). <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-based-polyurethane-industry> (on-line access on 27 Feb, 2017).
- Anonymous. (2018). <http://catdir.loc.gov/catdir/samples/wiley032/2002033074.pdf> (on-line access on 26 Feb, 2018).
- Anonymous.(2018). <http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf> (on-line access on 8 Feb, 2018).
- Ateş, B., Köytepe, S., Gürses, C., Karaaslan, M.G., Gülgen, S. (2015). Polyurethane-based bioadhesives. *Putech & Composites Dergisi*. 22-34.
- Balık G. (2007). *Newton tipi olmayan akışkanların kullanıldığı spreysel akışkanların deneysel ve teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (1998). *An Introduction to Rheology*, 6th Ed., Elsevier Science, Amsterdam.
- Bingham, E.C. (1916) An investigation of the laws of the plastic flow. *Bulletin of the Bureau of Standards* 13:309–353
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (1960). *Transport Phenomena*. Wiley.
- Björn, A., Segura, Monja, D. La., Karlsson, A. Ejlertsson, J. Svensson, B.H. Rheological characterization, *Intech* (2012) 64–76
- Carrea, V., Cuadri, A.A., García-Morales, M., Partal, P. (2014). Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens. *European Polymer Journal*, **57**, 151–159.
- Chattopadhyay, D.K., Raju, K.V.S.N. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*, **32**, 352-418.
- Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. **34**, 1068-1133.

Chhabra, C., 2010, Non-Newtonian Fluids: An Introduction, Rheology of Complex Fluids, In: Deshpande, A. Krishnan, Jr. and Kumar, P. (eds), Chapter 1, Springer, USA.

Chhabra, R.P. and Richardson, J.F., (2008). *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications*. International of Chemical Engineering.

Cimbala J. M., & Çengel Y. A. (2006). *Fluid Mechanics Fundamentals and Applications*, Lachina Publishing Services, New York.

Corcuera, M.A., Rueda, L., Fernandez d'Arlas, B., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., Eceiza, A. (2010). Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer degradation and stability*. **95**, 2175-2184.

Daeyeon, K., Dong, G.L., Jin, C.K., Choong, S.L., Nam, S.K. (2017). Effect of molecular weight of polyurethane toughening agent on adhesive strength and rheological characteristics of automotive structural adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **74**, 21–27.

Deshpande, A. P., Krishnan, J. M., & Kumar P. B. S. (2010). Fundamentals of rheology (pp: 35-67). In: V. Kumaran (Eds.), *Rheology of Complex Fluids*. Springer Science, New York.

Ferguson, J., Petrovic, Z. (1976). Thermal stability of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*, **12**, 177-181.

Frédéric, P., Taco, N., Dominique, D. (1996). Dynamic viscoelastic characterization of a polyurethane network formation. *Macromolecules*, **29**, 2260-2264.

Frédéric, P., Taco, N., Dominique, D. (1996). Dynamic viscoelastic characterization of a polyurethane. *Macromolecules*, **29**, 2260-2264.

Gan X. Y. (2012). Continuum Mechanics Progress in Fundamentals and Engineering Applications (166 pp). In: Nquyen Q. H., & Nquyen N. D., *Incompressible Non-Newtonian Fluid Flows*. Intech, Vietnam.

Geankoplis C. J, Çev. Yapıcı S. (2011). *Taşıma Süreçleri ve Ayırma Süreci İlkeleri*, 4. Baskıdan Çeviri, İzmir Güven Kitabevi, İzmir, 1040 p

Gültekin, G. (2006). *Yara örtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Helvacı Ş. Ş., & Peker S. (2013). *Akışkanlar Mekaniği Kavramlar, Problemler, Uygulamalar*, 3. Basım, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 786 p.

Herschel, W. H., Bulkley, R. (1926). *Kolloidz.* **39**, 291.

Osswald, T., & Rudolph, N. (2015). *Polymer Rheology Fundamentals and Applications*. Hanser Publications, USA, 225 p.

Hoşgör, Z. (2011). *Fosfin oksit içeren poliüretan-silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne.

Howard, G.T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **49**, 245-252.

Izdebska J.,&Thomas S. (2016). Printing on Polymers: Fundamentals and Applications (422 pp). In: Tryznowska Z. Z., *Rheology of Printing Inks*. Elsevier, USA.

Joshi, V.P. (2009). *Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers*, Doctoral Thesis, Pune University, India.

Krol, P. (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in Polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, **52**, 915-1015.

Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A., Cooper, S.L. (1998). *Polyurethanes in Biomedical Applications*. CRC Pres. Florida. 288 p.

Larson, R.G. (1999) *The structure and rheology of complex fluid*. Oxford University Press, New York, 663 p.

Mezger, T. G. (2006). *The Rheology Handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. 2nd Edition, Germany, 290 p

Monica, C., Gupta, M., Singh, B., Singh, A.K., Gupta, V.K. (2014). Effect of functionalized lignin on the properties of lignin–isocyanate prepolymer blends and composites. *European Polymer Journal*, **52**, 32–43.

Mónica, F., José, M.M.M. (2018). Thermoplastic polyurethane coatings made with mixtures of polyethers of different molecular weights with pressure sensitive adhesion property. *Progress in Organic Coatings*. **118**, 148-156.

Murata, H. (2012). *Rheology – Theory and Application to Biomaterials*. Intech Open Acces Publisher.

Mutlu, H.B. (2008). *Hint yağı temelli poliüretan hidrojel sentezlenmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Oertel, G., & Abele, L. (1985). *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. Hanser Publishers. Distributed In USA By Scientific and Technical Books, Macmillan.

Osswald, T. And Rudolph, N. (2015). *Polymer Rheology Fundamentals and Applications*. Hanser Publications, USA, 225 p.

Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi, Ankara, 461 p.

Skoog, D.A. and Leary, J.J. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, 568-577, USA.

Sonnenschein, M.F. (2015). *Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends*. Wiley, Midland, USA, 431 p.

Sriram, V., Sundar, S., Dattathereyan, A. and Radhakrishnan, G. (2005). Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane polymers based on different chain extenders, *Reactive and Functional Polymers*, **64**, 25-34.

Sunthar, P. (2010). Polymer Rheology. *Springer Science*. (171-191).

Szycher, M. (2013). *Szychers's Handbook of Polyurethanes*. CRC Press, New York, 1112 p.

Topcu, A.A. (2015). *Farklı yapıdaki elastomerik ölçü maddelerinin değişik ısılardaki reolojik özelliklerinin değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Torró-Palau, A.M., Fernández-García, J.C., Orgilés-Barceló, A.C., Martín-Martínez, J.M. (2001). Characterization of polyurethanes containing different silicas. *Int. J. Adhesion Adhesives*, **21**, 1-9.

Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H., 1998. Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polymer International*, **47**, 445-450.

Uysal, B. Z., (2003). *Akışkanlar Mekaniği*, Alp Yayınevi, Ankara, 432 p.

Vipin P. J. (2009). *Studies on synthesis & characterization of thermoplastic polyurethane-urea copolymers*. PhD Thesis, University Of Pune, India.

Yeğiner Y. (2014). *Yerçekimi etkili newtonyen olmayan düşen film akışı*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Yıldırım, F. (2018). *Polipropilen (PP)/polietilen tereftalat (PET) harmanlarının reolojik davranışları ve viskoelastik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Yıldız, A. Genç, Ö. ve Bektaş, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 273-284, Ankara.

Yıldız, B. (2016). *New functional polyols for polyurethanes*, PhD Thesis, İstanbul Technical University, İstanbul.

Yılmaz R. (2007). *Viskoz malzemelerin akışı ve modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Zhen, W., Tianfu, Z., Zaijuan, Z., Zhen, G., Yunjun, L. (2016). Effect of hard-segment content on rheological properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers. *Polym. Bull*, **73**, 3095–3104.

Zia, K.M., Anjum, S., Zuber, M., Mujahid, M. (2014). Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate. *International Journal of Biological Macromolecules*. **66**, 26-32.

Zia, K.M., Barikani, M., Zuber, M., Bhatti, I.A., Sheikh, M.A. (2008). Molecular engineering of chitin based polyurethane elastomers. *Carbohydrate Polymers*. **74**, 149-158.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Kübra ZENGİN

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA/1992

Adres: İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, MALATYA

E-Posta: kubrazengin44@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (2011-2015)

