

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN
TABAKALI KOMPOZİTLERİN ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİKLERİ

CEREN TABAK

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN
TABAKALI KOMPOZİTLERİN ŞEKİL HAFIZA
ÖZELLİKLERİ

CEREN TABAK

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 28.06.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın amacı poli(laktik asit) (PLA) ve termoplastik poliüretan (TPU) temelli biyoyoumlu, mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirilmiş şekil hafıza özelliğine sahip tabakalı kompozitler oluşturulmasıdır. Çalışma aynı zamanda literatürde ilk defa PLA ve TPU kompozitlerinin tabakalı olarak geliştirilmesini hedeflediği için özgündür.

Çalışmalarım sırasında tüm bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her zaman yol gösterici ve sonsuz destek olan, akademik hayatıma yaptığı paha biçilemez katkılarından dolayı sevgili danışman hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim boyunca fikirleri ile çalışmalarına katkıda bulunan, emeğini ve zamanını benden esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet KODAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, değerli hocam Doç. Dr. Halime KENAR'a teşekkür ederim.

Çalışmamı BAP 2018\097 numaralı proje ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarımın birçok aşamasında, yardım ve desteklerini eksik etmeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'ndaki öğretim üyesi, araştırma görevlisi ve arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Geçirdiğim tüm bu yoğun süreçte sonsuz maddi ve manevi destekleriyle beni motive edip yüreklendiren annem Gülcan TABAK, babam Seçkin TABAK, kardeşim Selen TABAK'a teşekkür ederim. Son olarak ailemden ayırmadığım, lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatımda hep yanımda olan canım arkadaşım Cemre TEKİN'e teşekkür ederim.

Haziran-2019

Ceren TABAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİLER.....	5
1.1. Poli (laktik asit) (PLA).....	5
1.2. Termoplastik Poliüretan (TPU).....	7
1.3. Şekil Hafızalı Polimerler.....	8
1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri.....	11
1.4.1. Tabakaların üretim teknikleri	11
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri	11
1.4.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	11
1.4.2.2. Soyma testi	12
1.4.2.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	13
1.4.2.4. Temas açısı yöntemiyle yüzey karakterizasyonu	14
1.4.3. İn-vitro hücre kültürü ve sitotoksosite testi.....	17
1.4.3.1. İn-vitro hücre kültürü	17
1.4.3.2. Sitotoksosite testi.....	17
1.4.4. Şekli Hafıza Özelliklerinin Belirlenmesi	18
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	20
3. MALZEMELER VE YÖNTEM	25
3.1. Malzemeler.....	25
3.1.1. PLA/TPU tabakalarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler	25
3.1.2. Biyouyumluluk ve sitotoksosite aşamasında kullanılan malzemeler	25
3.2. Yöntem.....	26
3.2.1. PLA/TPU tabakalarının hazırlanması	26
3.2.2. PLA/TPU tabakalarının karakterizasyonu	28
3.2.3. Şekil hafıza karakterizasyonu.....	30
3.2.3.1. Belirli bir yük altındaki tabakaların şekil geri kazanımı	33
3.2.4. İn-vitro biyouyumluluk çalışmaları.....	35
3.2.4.1. Sitotoksosite testi.....	37
3.2.4.2. Canlı/ölü hücre boyaması	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Fiziksel Özellikler	39
4.1.1. Soyma testi ile mekanik dayanımının ölçülmesi.....	39
4.1.2. Temas açısı yöntemi ile yüzey karakterizasyonu	43
4.2. Şekil Hafıza Özellikleri.....	44

4.2.1. PLA/TPU tabakalarında şekil sabitleme davranışının incelenmesi.....	44
4.2.2. PLA/TPU tabakalarında şekil geri kazanımlarının incelenmesi	47
4.2.3. PLA/TPU şekil hafıza davranışında tekrar edilebilirliğinin incelenmesi.....	53
4.2.4 PLA/TPU tabakalarının yük altında şekil geri kazanımlarının incelenmesi.....	55
4.3. Morfolojik Özellikler	59
4.4. Biyouyumluluk.....	62
4.4.1. Sitotoksosite Testi	63
4.4.2. Canlı/Ölü Hücre Boyaması	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	72
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	78
ÖZGEÇMİŞ	79



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. PLA'nın yapısı.....	5
Şekil 1. 2. PLA'nın polimerizasyon yolları	6
Şekil 1. 3. Prepolimer ve laktit ile PLA üretimi.....	6
Şekil 1. 4. Tipik bir poliüretanın kimyasal yapısı	7
Şekil 1. 5. Poliüretan segmentlerinin gösterimi	8
Şekil 1. 6. Termal olarak indüklenen şekil hafızalı polimerlerin mekanizması.....	10
Şekil 1. 7. DSC cihazı ve çalışma prensibi	12
Şekil 1. 8. SEM cihazının bölümleri	14
Şekil 1. 9. Temas açısı ölçüsü	14
Şekil 1. 10. Homojen katı yüzey üzerindeki sıvı damlacığının şekli	15
Şekil 1. 11. Katı yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri.....	15
Şekil 3. 1. PLA/TPU plakalarının yapıştırılması aşaması.....	27
Şekil 3. 2. Soyma testinde: (a) plakaların hazırlanması, (b) ortam koşulları	28
Şekil 3. 3. INSTRON (Model 3345) Çekme Cihazı	29
Şekil 3. 4. Attension Teta Lite cihazı ve durağan damlacık yöntemi görüntüsü	30
Şekil 3. 5. Şekil hafıza testleri sırasında plakanın davranışı	32
Şekil 3. 6. Şekil hafıza deneylerinin gerçekleştirilmesi	32
Şekil 3. 7. Yük altındaki PLA/TPU tabakalarının hazırlanması	33
Şekil 3. 8. Yük denemeleri: (a) Plakanın ucuna ağırlığın bağlanması, (b) plakanın sıcak suda bekletilmesi	34
Şekil 3. 9. Yükün kaldırılmasına karşılık gelen şekil geri kazanım derecesinin hesaplanması	35
Şekil 3. 10. L929 fare fibroblast hücrelerinin polimer filmlere ekimi ve çoğaltılması	36
Şekil 4. 1. Tabakalara oda sıcaklığında, kuru şartlar altında uygulanan soyma testi (a) yaşlandırıldıktan(*) sonra yapılan soyma testi (b)	40
Şekil 4. 2. TPU/PLA tabakalarının soyma testi başlamadan önce (a) test esnasında (b) ve test sonucundaki görüntüleri	42
Şekil 4. 3. Suda bekletilmiş PLA/PLA tabakalarının testten sonraki görüntüsü	42
Şekil 4. 4. 2,3 ve 4'lü hazırlanan saf PLA (a) ve saf TPU (b) tabakalarda şekil sabitlenme oranları	46
Şekil 4. 5. Farklı tabaka sayılarında hazırlanan PLA/TPU yapılarında şekil sabitlenme oranları	47
Şekil 4. 6. Saf PLA ve TPU'nun DSC termogramları	48
Şekil 4. 7. 2, 3 ve 4'lü hazırlanan Saf PLA tabakalarında farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanım oranları	49
Şekil 4. 8. 2, 3 ve 4'lü hazırlanan Saf TPU tabakalarında farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanım oranları	49
Şekil 4. 9. PLA/TPU tabakalarında farklı katman sayıları ve sıcaklıklarda geri kazanım oranları.....	51
Şekil 4. 10. PLA/TPU/PLA (a) ve TPU/PLA/TPU (b) tabakalarının farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanımları.....	53
Şekil 4. 11. Plakaların şekil geri kazanım oranlarına tekrar sayısının etkisi.....	54

Şekil 4. 12.	PLA/TPU tabakalarının 2 gram yük altında şekil geri kazanımı.....	56
Şekil 4. 13.	TPU/PLA/TPU tabakalarının (a) 3,5 gram (b) 7 gram yük altında şekil geri kazanımı	57
Şekil 4. 14.	PLA/TPU/PLA/TPU tabakalarının (a) 5 gram (b) 8 gram yük altında şekil geri kazanımı	58
Şekil 4. 15.	TPU/PLA/TPU plakalarında 65°C’de farklı yük miktarlarının şekil geri kazanımları	58
Şekil 4. 16.	PLA/TPU/PLA/TPU plakalarında 65°C’de farklı yük miktarlarının şekil geri kazanımları	59
Şekil 4. 17.	200x büyütme altındaki PLA/PLA (a), TPU/TPU (b), PLA/TPU (c), PLA/TPU/PLA (d), TPU/PLA/TPU (e) ve PLA/TPU/PLA/TPU (f) tabakalarının SEM görüntüleri	61
Şekil 4. 18.	PLA/PLA (a) ve TPU/TPU (b) tabakalarının kopan yüzeylerinden alınan 500x büyütmedeki SEM görüntüleri	62
Şekil 4. 19.	PLA film yüzeylerinde 24 (a) ve 72 (b) saat sonunda hücre tutunması ve çoğalması	63
Şekil 4. 20.	TPU film yüzeylerinde 24 (a) ve 72 (b) saat sonunda hücre tutunması ve çoğalması	63
Şekil 4. 21.	Doku kültürü polistireni (TCP), PLA ve TPU filmler üzerine ekilen L929 hücre hattının mitokondriyal aktivitesi.	64
Şekil 4. 22.	24 saat sonunda ekstrakt üzerindeki L929 hücre hattı mitokondriyal aktivitesi.	65
Şekil 4. 23.	1 ve 3. gün sonunda farklı yüzeylerde canlı/ölü hücrelerin mikroskop görüntüleri: (a1) PLA 1.gün, (a2) PLA 3.gün, (b1) TPU 1.gün, (b2) TPU 3.gün, (c1) TCP 1.gün, (c2) TCP 3.gün	66
Şekil 4. 24.	24 saat sonunda PLA/TPU ekstraktı ve TCP üzerindeki canlı/ölü hücrelerin floresan mikroskop görüntüleri.....	67

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3. 1. Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri.....	25
Tablo 3. 2. İn-vitro hücre kültürü ve sitotoksisite testleri sırasında kullanılan malzemeler	25
Tablo 3. 3. PLA/TPU kompozitlerinin miktarı	27
Tablo 3. 4. Tabakalara uygulanan yük miktarları	34
Tablo 4. 1. Tabakaların kopma modları ve yapışma dayanımları.....	41
Tablo 4. 2. Gösterge sıvılarının PLA ve TPU filmleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları	43
Tablo 4. 3. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m)	43
Tablo 4. 4. Malzemelerin yüzey enerjisi bileşenleri	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\epsilon_u(N)$: Yükün kaldırılmasının ardından malzemenin boyu
$\epsilon_p(N)$: Malzeme geri dönüşünü tamamladıktan sonraki boyu
$\epsilon_p(N-1)$: Malzemenin ilk boyu
$\epsilon_l(N)$: Yükün uygulandığı esnadaki boyu
R_f	: Şekil geri kazanım, (%)
R_r	: Şekil sabitleme, (%)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
$T_{geçiş}$: Geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
γ_i^{TOT}	: Toplam yüzey enerjisi, (mJ/m ²)
γ_i^-	: Bazik bileşen, (mJ/m ²)
γ_i^+	: Asidik bileşen, (mJ/m ²)
γ_i^{AB}	: Asit-baz bileşeni, (mJ/m ²)
γ_i^{LW}	: Dispersif bileşen, (mJ/m ²)
θ	: Temas açısı
α	: Tabakaların açılma açısı

Kısaltmalar

DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel taramalı kalorimetri)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
TCP	: Tissue Culture Polystyrene (Doku kültürü polistireni)
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PLA	: Poli(laktik asit)
TPU	: Termoplastik poliüretan

POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN TABAKALI KOMPOZİTLERİN ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Petrokimya ürünü, doğada bozunmayan plastiklerin kullanımının artması ekolojik sisteme zarar vermektedir. Poli(laktik asit) (PLA); bu hasarı minimum düzeye indirerek, hem yenilenebilir hem de biyoyumlu oluşuyla ticari olarak oldukça gündemde olan bir polimerdir. Çoğunlukla gıda ambalaj filmleri, poşetler ve kaplarda kullanılsa da biyomedikal cihazlarda; kemik vidası, kateter ve doku iskelesi gibi in-vivo uygulamalarında da talep edilmektedir. Bu çalışmada PLA'nın nispeten düşük mekanik özelliklerini, termoplastik poliüretan (TPU) ile iyileştirip hem biyoyumlu hem de iyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip tabakalı kompozitler oluşturulmuştur. PLA/TPU kompozitlerinin üretilmesi, karakterize edilmesi; bu tabakalı yapıların biyoyumluluk ve biyobozunur özellikleri ve son olarak sahip olduğu şekil hafıza davranışları incelenmiştir. Biyoyumlu yapılar biyomedikal alanlarda şekil hafızalı polimerler (ŞHP) olarak karşımıza çıkabilmektedir. Damar içi cihazlar, ameliyat iplikleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında literatürde ilk kez tabakalı yapıdaki PLA/TPU ŞHP'lerin geliştirilmesi ve vücut içerisinde kullanımı hedeflenmektedir. İki, üç ve dört katmanlı olarak hazırlanan PLA/TPU kompozitleri, 65°C programlama sıcaklığında programlanmıştır. 40°C, 50°C ve 65°C'de şekil sabitleme ve şekil geri kazanım özellikleri incelenmiştir. Ayrıca belirli yükler altındaki şekil hafıza davranışları da incelenmiş; tabaka sayısı ve sıcaklığın artmasıyla daha iyi şekil hafıza özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. 65°C'de ise en ideal şekil hafıza davranışı gözlemlenmiştir. Tabakalı yapıları bir arada tutan yapıştırıcının dayanımı soyma testi ile ölçülmüştür. Yapıştırıcı ile PLA'nın benzer yüzey enerjilerinden dolayı daha etkili bir yapışma sağladığı gözlemlenmiştir. Vücut içerisinde kullanılması hedeflenen tabakalı yapılara L-929 fibroblast hücre hattı ile hücre kültürü çalışmaları yapılmış ve PLA/TPU tabakalarının ve yapıştırıcının, biyoyumlu olduğu ve herhangi bir toksik etki göstermediği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyoyumluluk, Poli(Laktik Asit), Şekil Hafızalı Polimerler, Tabakalı Yapılar, Termoplastik Poliüretan.

SHAPE MEMORY PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE LAYERED COMPOSITES

ABSTRACT

The increase in the use of petrochemical products and non-degradable plastics damages the ecological system due to their end-of-life by products. Poly (lactic acid) (PLA), a renewable, biodegradable and biocompatible linear aliphatic polyester, can be a good candidate to replace with petroleum based polymers for commercial applications. PLA is mostly used in food packaging films, bags, containers, and also in biomedical devices such as bone screw, catheter and intravenous applications. Biocompatible structures can be seen in biomedical areas as shape memory polymers (SMPs). Intravenous devices are used in many areas such as surgical sutures. In this study, the relatively low mechanical properties of PLA were improved by using thermoplastic polyurethane (TPU) in layered assembly, in which a biocompatible adhesive was used, being both biocompatible and having shape memory. PLA/TPU composites prepared in double, triple and quarted layers are programmed at 65°C. Shape fixation and shape recovery properties were investigated at 40°C, 50°C and 65°C. Shape memory behaviours under certain loads were examined. Moreover, the morphology and mechanical properties of the layered structures were analysed. The number of layers and the increase of the temperature showed better shape memory properties. The strength of the adhesive is measured by peeling test. A more effective adhesion has been observed with the PLA side. Cell culture studies were carried out with L-929 fibroblast cell line to the layered structures intended to be used within the body. It was concluded that PLA/TPU layers and adhesive were biocompatible and did not show any toxic effects.

Keywords: Biocompatibility, Poly(lactic acid), Shape Memory Polymers, Layered Structures, Thermoplastic Polyurethane.

GİRİŞ

Yıllardır süregelen tüketim fazlalığı küresel ısınmaya ve ekolojik sistemin dengesinin bozunmasına yol açmıştır. Hızla artan nüfus yoğunluğu, insanoğlunu bilinçsiz bir tüketime sürüklemiş, tüketimin ivmelenecek artması da katı atık sorunlarına ve çevre kirliliğine yol açmıştır. Özellikle petrokimya türevli, biyobozunamayan, sentetik plastiklerin modernleşme ile kullanım oranlarının artması, katı atık sorununu plastikler özeline odaklamıştır. Hem toprakta hem de denizlerde biriken ve çözünmesi/bozunması uzun yıllar süren sentetik plastiklere alternatif olarak sürdürülebilir, yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyobozunabilen polimerler bu sorunu minimum seviyeye düşürebilir.

“Biyobozunur polimerler” olarak adlandırılan bu polimerler, doğada karbondioksit ve suya kadar kimyasal olarak parçalanarak yok olurlar. Ayrıca sera ve toksik gazların salımını azaltarak sentetik polimerlerin yerine geçebilecek çevre dostu malzemelerdir. Bilinen ve literatürde yaygın olarak kullanılan biyobozunur polimerlerin başında poli(laktik asit) (PLA), polihidroksialkanoat (PHA), Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(bütülen adipat-koterefitalat) (PBAT) gelmektedir. Bu polimerler ambalaj sektöründen tarıma ve hatta biyomedikal alana kadar kullanılmaktadır [1, 2]. Ayrıca biyobozunur polimerlerin mekanik dayanımları, gösterdiği biyobozunma ve biyoyumluluk profilleri sayesinde, ilaç salımı [3], cerrahi dikiş ipliği [4], doku mühendisliği [5] uygulamaları gibi çeşitli medikal uygulamaların da aralarında yer aldığı geniş bir spektrumda karşımıza çıkmaktadırlar [6].

Özellikle vücut akışkanlarıyla temasında ve vücuttaki bozunma profiliyle biyoyumlu bir davranış sergileyen; biyomedikal ürünler arasında kendine oldukça önemli bir yer edinen poli(laktik asit) (PLA), biyobozunur hammaddelerden üretildiği için biyolojik olarak parçalanabilir. Bu parçalanma sonucu ortaya çıkan laktik asit, vücudun doğal metabolizmasıyla çözünüp organ ve dokularda kalıntı bırakmaz [7].

PLA birçok avantajına rağmen sahip olduğu düşük tokluk ve rijitliği kullanım alanını kısıtlamaktadır. Bu problemin çözümü noktasında PLA'nın diğer tokluğu yüksek

biyobozunur polimerler ile harmanlanması en yaygın olarak kullanılan tekniktir [8]. Son yıllarda PLA'yı toklaştırmak ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda poliestere/polieter polioller temelli termoplastik poliüretanların, TPU'ların, tercih edildiği görülmektedir. Çünkü PLA'nın poliestere yapısı, TPU yumuşak segmentini oluşturan poliestere veya polieter grubu ile kısmen uyumluluk göstermektedir [9-14]. Ayrıca poliestere bazlı bir TPU, PLA gibi biyoyumlu bir polimer olup, PLA temelli karışımların biyobozunurluk ve biyoyumluluk gerekliliklerini karşılamaktadır [10, 15]. TPU'yu oluşturan yumuşak segmentlerin düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olması, ona elastik bir özellik kazandırmaktadır. Bu da PLA/TPU karışımlarında PLA'nın rijit yapısını azaltarak daha sünek bir hale getirmiş ve geniş işlenebilir proses koşulları sağlamıştır. Bu elastikliği ve iki fazlı yapısı TPU'ya yüksek oranda şekil geri kazanım özelliği sağlamaktadır.

Şekil hafızalı polimerler dışarıdan gelen bir uyarıcı yardımıyla, orijinal şeklini, geçici olarak değiştirebilen akıllı malzemeler olarak bilinmektedir. Bu uyarılar pH, sıcaklık, elektrik ve manyetik alan, çeşitli kimyasallar ve hatta su bile olabilmektedir [16]. Saf bir TPU'da sahip olduğu makropolioller bileşenleri yumuşak yapısından dolayı şekil geri kazanımdan sorumlu, diizosiyanat ve zincir uzatıcılarının bulunduğu sert segmentli bileşenleri de şeklin sabitlenmesinden sorumludur [17]. TPU'nun biyoyumlu ve şekil hafıza özelliği göstermesi, onun biyomedikal uygulamalarda da kullanımını akıllara getirmektedir. Ancak biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak tercih edilen PLA'ya kıyasla daha yüksek bir maliyet gerektirmektedir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak biyomedikal alanda kullanılan PLA'nın hem mekanik hem şekil hafıza özelliklerini iyileştirmek amacıyla TPU ile beraber kullanımı güncel ve potansiyel literatürde sıkça başvurulan bir yöntemdir. PLA ve TPU'nun biyobozunur yapıları hidrolitik ve enzimatik olarak hassas bağlar içerdiğinden şekil hafıza özelliklerinin vücut içerisinde kullanılmasına olanak sağlamıştır [18].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında birbiriyle uyumlu PLA ve TPU polimerlerinin biyoyumlu ve şekil hafıza davranışlarından yararlanılarak; vücut sıcaklığında indüklenebilen ve bu özelliği sayesinde vücut içi biyomedikal aparatlarda kullanılması düşünülen yapıların elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Daha önce deneysel çalışmalarda TPU ve PLA karışımlarıyla şekil hafıza deneyleri gerçekleştirilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Boyacıoğlu ve arkadaşları, PLA'yı poli(etilen glikol) (PEG) ilavesiyle plastikleştirerek camsı geçiş sıcaklığını düşürmeyi hedeflemiş ve vücut sıcaklığına daha yakın değere yaklaştırmıştır. Daha sonra farklı oranlardaki PEG/PLA karışımlarını TPU ile yine belirli oranlarda karıştırarak karışımlar elde etmiştir. Elde ettiği karışımların şekil hafıza davranışları incelendiğinde PLA ve TPU oranlarının birbirine yakın olan değerlerde (50/50 karışımlarda) çok daha iyi şekil geri kazanım sergilediği sonucuna varılmıştır [19].

Benzer bir çalışmada ise, Doğan ve ark., PLA ve TPU karışımlarında trifenilen fosfat (TPP), 1,4 fenilendiizosiyanat (PDI), piromellitik dianhidit (PMMA) olmak üzere üç farklı zincir uzatıcı ile uyumlaştırarak, bu karışımların şekil hafıza özelliklerini incelemişlerdir. Yine birbirine yakın oranlardaki karışımların daha iyi şekil geri kazanım sağladığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda bu karışımların hücre kültürü testlerinden sonra biyoyumlu olduğu sonucuna ve vücut içerisinde kullanılmasının herhangi bir toksik etki yaratmayacağı sonucuna varılmıştır [20].

Birbirine benzer bu iki deneysel çalışmadan yola çıkarak, karışımlarda TPU ve PLA oranlarının birbirine yakın değerlerde olduğu aralıklarda iyi şekil geri kazanım oranları elde edilebileceği sonucu öngörülebilir.

Bu çalışmada da, PLA ve TPU polimerlerinin morfolojik olarak eş-sürekli ve kendi özelliklerini daha iyi gösterebildiği tabakalı yapıların oluşturularak, maksimum oranlarda şekil geri kazanımın elde edilmesi hedeflenmektedir. Literatürde ilk kez denenecek olan bu yöntem ile PLA/TPU kompozitleri tabakalı olarak hazırlanacak ve böylece hem PLA hem TPU ayrı ayrı kendi morfolojik özelliklerini daha iyi ortaya koyabileceklerdir.

PLA'nın düşük tokluğunun yarattığı zayıf mekanik özellikleri, TPU tabakalarının eklenmesiyle kompozitin mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirilmiştir. İki, üç ve dört katmanlı/plakalı olarak hazırlanan PLA/TPU kompozitleri, farklı katman sayılarında üretilerek şekil hafıza davranışları incelenmiştir. Biyoyumlu olduğu bilinen PLA ve TPU tabakaları, yine biyoyumlu olduğu bilinen siyanoakrilat tarzı bir yapıştırıcı ile birleştirilerek yapıdaki biyoyumluluğun korunması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda

biyouyumluluk testleri yapılarak, Şekil hafızalı bu kompozitlerin vücut içerisindeki uyumu ve uygulanabilirliği de incelenmiştir.

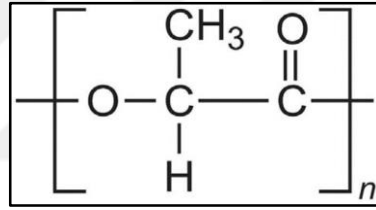
PLA, TPU ve Şekil hafızalı polimerlerle alakalı teorik bilgiler Bölüm 1’de verilmiŐ olup, daha detaylı bir literatür taramasıyla yapılan diğer çalışmalar Bölüm 2’de verilmiştir. Yapılan testlerde kullanılan malzemeler ve test yöntemleri üçüncü bölümde bahsedildikten sonra test sonuçları Bölüm 4’te tartiŐılmıŐtır. Son olarak elde edilen tüm sonuçlar ve bu çalışmaya ait öneriler Bölüm 5’te özetlenerek anlatılmıŐtır.



1. TEORİK BİLGİLER

1.1. Poli(laktik asit) (PLA)

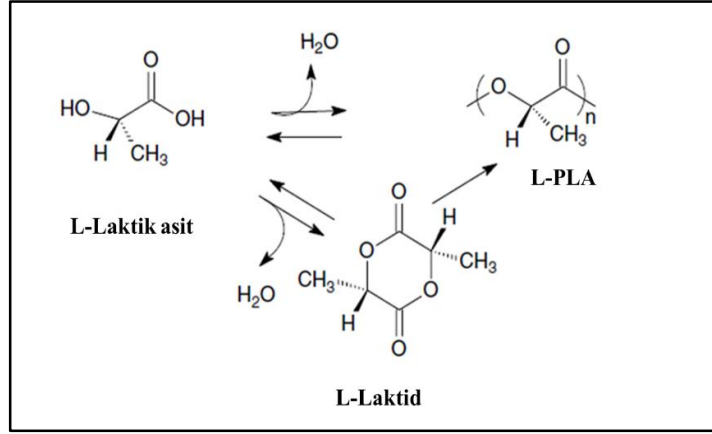
Laktik asidin bir homopolimeri olan poli(laktik asit) (PLA), sahip olduğu avantajlar sayesinde seksen yıldan uzun bir süredir varlığından söz ettirmektedir. PLA, polimerin omurgasının stereo saflığına bağlı olarak yarı kristal veya tamamen amorf olabilmektedir. Aynı zamanda rijit karakterli ve alifatik bir poliesterdir [21]. L (-) laktik asit (2-hidroksi propiyonik asit), asidin doğal ve en yaygın şeklidir. D (-) laktik asit ise mikroorganizmalar tarafından da üretilebilen ve saf olmayan formudur ancak yine de ko-monomerlerine benzer şekilde davranış sergiler. PLA'nın kimyasal formülü Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



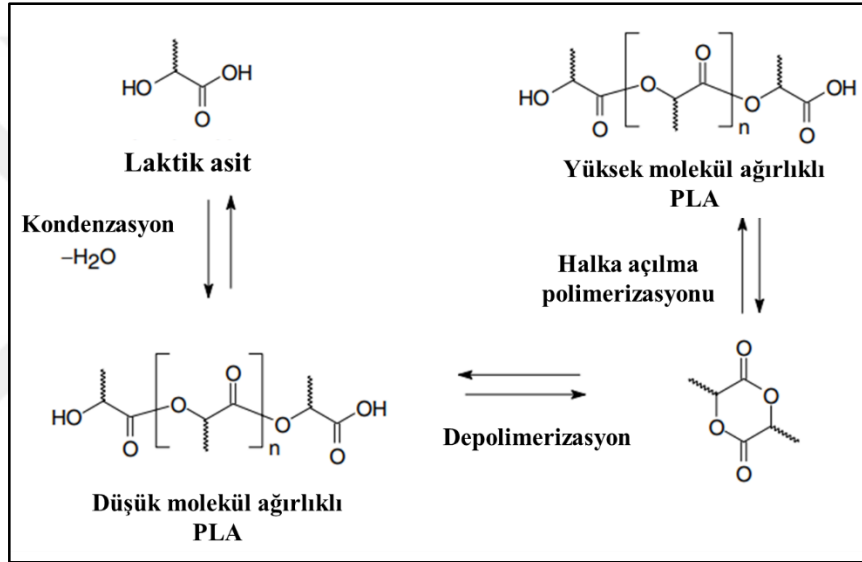
Şekil 1. 1. PLA'nın yapısı

İlk olarak Wallace Carothers tarafından 1932 yılında vakum altındaki laktik asidi ısıtarak hazırlanmış, daha sonra bu üretim tekniği Dupont tarafından 1954'te patentlenmiş ve böylece üretimine geçilmiştir.

PLA Şekil 1.2'de gösterildiği gibi, hem laktik asidin doğrudan kondenzasyonu ile hem de halkalı laktit dimerinin halka açma polimerizasyonu ile hazırlanabilmektedir [22]. Diğer bir yöntem ise Şekil 1.3'te gösterilen dekstrozun fermantasyonu ile üretilen laktik asit ile başlamaktadır. Daha sonra düşük moleküler ağırlıklı PLA pre-polimerini üretmek için sulu laktik asidin sürekli kondenzasyon reaksiyonu takip edilir. Ardından düşük moleküler ağırlıklı oligomerler, intramoleküler halka açılma reaksiyonunun hızını ve seçiciliğini arttırmak için bir katalizör kullanılarak laktit stereo izomerlerin bir karışımına dönüştürülür. Erimiş laktit karışımı daha sonra vakumlu damıtma ile arıtılır. Son olarak, PLA yüksek polimer eriyikte organokalay katalizli, halka açıcı laktit polimerizasyonu kullanılarak üretilir [22].



Şekil 1. 2. PLA'nın polimerizasyon yolları



Şekil 1. 3. Prepolimer ve laktit ile PLA üretimi

Hem gaz bariyer özelliklerinden dolayı PET karakteristiğine sahip olması, hem de iyi mekanik özelliklerinden dolayı bir poliolefin (çoğunlukla PP) gibi davranması PLA'yı birçok alanda eşsiz bir polimer haline getirmiştir [22]. Aynı zamanda mısır, patates, buğday ve şeker kamışı gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi biyobozunur ve sürdürülebilir bir özellik katmıştır [23]. Bu özelliği sayesinde petrol türevli, ekolojik sistemi olumsuz yönde etkileyen ucuz plastiklere karşı alternatif bir çözüm olması beklenmektedir [24].

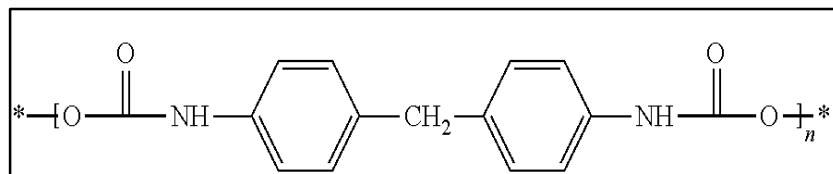
Üretiminde nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerler kullanıldığı için doğada bozduğunda CO₂ ve H₂O gibi zararsız gazları çıkartmaktadır. Sera ve toksik gazların salımını da azaltarak çevre zararlarını minimuma indirmektedir. PLA ambalaj sektörünün haricinde; gösterdiği bazı fiziksel özellikleri, bozunma profilleri ve vücut

akışkanlarıyla temasında gösterdiği biyoyumlu davranışı sayesinde, otomotiv, paketlenme sektörü haricinde biyomedikal ürünler arasında da tercih edilmektedir [25, 26]. Aynı zamanda yapısında bulundurduğu laktik asit, vücudun doğal metabolizmasıyla çözünüp organlarda kalıntı bırakmamaktadır. Bu sebeple tıpta cerrahi dikişlerde; bağ doku, tendon yapıları ve vasküler cerrahi için stent uygulamalarında, yara ve doku iyileşme sürecinde yarayı bir arada tutma ve gereken desteği sağlama amacıyla kullanılmaktadır [27]. Ancak bu eşsiz özelliklerine rağmen, düşük hidrofilikliğı, oldukça rijit olmasından kaynaklı işlenebilirliğinin kolay olmaması, düşük dayanım ve termal özelliklere sahip olmasının yanı sıra yüksek üretim maliyeti de yaygınlaşmasını sınırlamaktadır [28]. Ayrıca sınırlı gaz bariyer özelliğı de ambalaj sektöründeki kullanımını da negatif yönde etkilemektedir.

Tüm bunlardan yola çıkılarak sergilediğı avantajları sayesinde pazarda hak ettiği ilgiyi görebilmesi açısından modifiye edilerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliğı anlaşılmaktadır. Bu da ancak PLA ile uyumlu bir plastikleştirici ekleyerek, mekanik özellikleri daha iyi olan bir başka polimer ile karıştırarak veya kopolimerizasyon yöntemi ile sağlanabilir. Literatürde en çok karşılaştığımız yöntem, oldukça basit ve ekonomik olmasından dolayı, yüksek moleküler ağırlıklı esnek polimerlerle harmanlanması yöntemidir [8, 29].

1.2. Termoplastik Poliüretan (TPU)

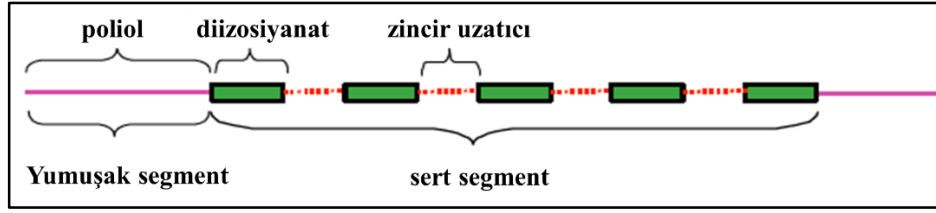
Termoplastik poliüretanlar uzun ve esnek polieter veya poliester zincirlerinin üretan grupları sayesinde, kısa ve daha rijit bir yapıya sahip zincir uzatıcıları ve diizosiyanatlara bağlanmasıyla oluşan blok kopolimerlerdir [30] (Şekil 1.4).



Şekil 1. 4. Tipik bir poliüretanın kimyasal yapısı

Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip yumuşak segmentleri genellikle amorf fazdadır. Sert segmentler genellikle polar ve yüksek erime noktasına sahiptir ve moleküller arası bağlarla sabitlenip ve kristalleşebilen bölgelerdir. Dolayısıyla sert segmentler zincir

dolanıklığının fazla olmasından kaynaklı fiziksel çapraz bağlı gibi davranmaktadır. Yumuşak segmentler ise polimere esneklik kazandırmaktadır [10].



Şekil 1. 5. Poliüretan segmentlerinin gösterimi

Yumuşak ve sert segmentlerin termodinamik olarak uyumsuz olması TPU yapısında mikroskobik bir faz ayrımına neden olmaktadır. Bu faz ayrımının derecesi, sert ve yumuşak segmentlerin ağırlık bakımından oranına, zincir uzatma reaktifinin tipine, yumuşak segmentin tipine ve molekül ağırlığına, üretan bağları arasındaki hidrojen bağı oluşumuna, proses ve reaksiyon şartlarına bağlıdır [31].

Termoplastik poliüretanların yüksek mekanik özellikleri ve dayanıklılıkları sayesinde otomotiv sektöründen, plastik ve kauçuk sektörüne kadar kullanımı yaygınlaşmaktadır. Aynı zamanda yüksek şekil geri kazanım özelliğine sahip olmasıyla akıllı malzeme olarak adından sıkça söz ettirmektedir. Poliester bazlı bir TPU, esnekliği, sürdürülebilirliği, biyouyumluluğu sayesinde biyomedikal alanda da kullanılabilir [32, 33]. Ancak biyomedikal alandaki kullanımı, PLA ile kıyaslandığında daha maliyetli olduğundan, polimer karışımları şeklinde karşımıza çıkmaktadır [34, 35].

TPU'daki poliester veya polieter grupları içeren yumuşak segmentlerin, PLA yapısındaki poliester ile uyumluluğu, PLA/TPU karışımlarının uyumlu olabileceği fikrini literatüre taşımıştır. Bu iki uyumlu yapı, aynı zamanda şekil hafıza davranışı sergilemesinden kaynaklı akıllı malzemelerde de karşımıza çıkmaktadır [36, 37]. Böyle bir karışım aynı zamanda iki yapının da mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan etkili bir tekniktir. Karışıma ait bileşenlerin kimyasal yapıları değişmemekte ve beraber biyolojik organizmalar için potansiyel olarak toksik olabilecek ikinci faz partikülleri de oluşmamaktadır [38].

1.3. Şekil Hafızalı Polimerler

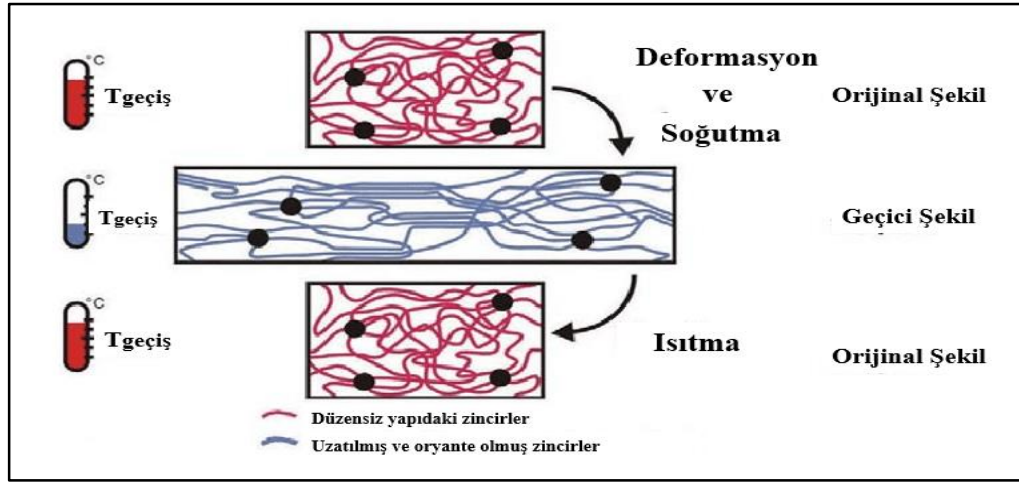
Şekil hafızalı polimerler (ŞHP'ler), harici bir uyarıcı varlığında şekil değiştirebilme

yeteneğine sahip, akıllı malzemeler olarak da adlandırılmaktadır. ŞHP'ler geçici bir şekle programlandıktan sonra kendi orijinal şekline geri dönmek için sıcaklık, pH, çeşitli kimyasallar, ışık ve hatta elektrik alanı gibi spesifik uyaranlara ihtiyaç duyarlar [16]. En yaygın olarak kullanılan tetikleyici ise ısıdır. Sıcaklığa duyarlı şekil hafızalı polimerlere literatürde çok sık rastlanmaktadır. Ayrıca biyoyumlu ve biyobozunur özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [39]. Bu yüksek lisans tez çalışmasında da ısıya karşı duyarlı şekil hafızalı polimerler üzerinde durulacaktır.

Termal olarak indüklenebilen şekil hafızalı polimerler kendilerine özgü bir geçiş sıcaklığına ($T_{\text{geçiş}}$) sahiptir. Bu geçiş sıcaklığı, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasında bir değer veya camsı geçiş sıcaklığına eşdeğer olabilmektedir [40, 41].

Şekil hafızalı bir polimer, üretiminden hemen sonra orijinal şeklini kazanmıştır. Polimerin karakteristik olarak sahip olduğu geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldığında, dışardan uygulanacak bir kuvvet bu polimerin zincirlerinin hareketliliğini arttıracığından, kolayca deforme edilebilmesini sağlar. Eğer uygulanan kuvvet geçiş sıcaklığı değerindeyken ortadan kaldırılırsa, zincirler o sıcaklıkta hala hareketli olacağından; polimer, üretildiği ilk şekline geri dönme eğiliminde olacaktır. Deformasyon ile kazandırılan geçici şeklin sabitlenebilmesi için polimerin, sahip olduğu geçiş sıcaklığının altındaki bir değere soğutulması gerekmektedir. Sıcaklığın düşmesiyle beraber polimer zincirinin hareketliliği azalarak zincirler arasında bir enerji depolanmış olur. Depolanan bu enerji, sıcaklık tekrar geçiş sıcaklığının üzerine çıkarıldığında, polimerin orijinal şeklini geri kazanmasını sağlamaktadır. Bu aşama “programlama aşaması” olarak isimlendirilir ve bu aşamada polimer zincirleri en rahat ve denge yapısına ulaşmış halde bulunmaktadır. Uygulanan deformasyonla beraber zincirlerin orijinal dizilimi değişir ve sıcaklığın düşüp geçici şeklin sabitlenmesiyle zincirler arası yeni etkileşimler oluşur. Bu etkileşimler elastik geri dönüşe neden olan kuvvetten daha güçlüdür. Geçici şeklini kazanmış polimerde, sıcaklık tekrardan geçiş sıcaklığının üzerine getirildiğinde yapının entropisi artar. Artan entropi, zincir hareketliliğini de arttıracığından, zincirler arasındaki etkileşimler de yenilenecek ve hafızalanan ilk şekil geri kazanılmış olacaktır. Kısaca zincirler sahip olduğu düzenli yapıdan daha düzensiz bir yapıya geçer [42]. Şekil 1.6’da şekil hafızalı polimerlerde

sıcaklık etkisi ile zincir yapısının değişimi gösterilmektedir.



Şekil 1. 6. Termal olarak indüklenen şekil hafızalı polimerlerin mekanizması

Şekil hafıza davranışı sergileyen polimerlerde iki değer incelenmekte ve literatürde bu malzemeye ait şekil hafıza özellikleri bu iki değer üzerinden verilmektedir. Bunlar “şekil sabitleme oranı, (R_f)” ve “şekil geri kazanım oranı (R_r)” dır. Bu iki değer aşağıda verilen formüller yardımı ile hesaplanır ve polimerin şekil hafıza özellikleri hakkında yorum yapabilmemizi sağlamaktadır.

$$R_f = \frac{\epsilon_u(N) - \epsilon_p(N)}{\epsilon_1(N) - \epsilon_p(N-1)} \quad (1.1)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_u(N) - \epsilon_p(N)}{\epsilon_u(N) - \epsilon_p(N-1)} \quad (1.2)$$

Burada $\epsilon_1(N)$ deformasyonun gerçekleştiği ancak malzemenin, yük hala uygulandığı sıradaki boyunu ifade eder. $\epsilon_u(N)$ deformasyonun gerçekleştiği ve kuvvetin kaldırılmasının ardından malzemenin boyunu ifade etmektedir. $\epsilon_p(N)$ malzeme geri dönüşünü tamamladıktan sonraki boyunu, $\epsilon_p(N-1)$ ise malzemenin ilk boyunu ifade etmektedir [29].

Şekil hafıza özelliğine sahip polimerler; düşük yoğunluklarından dolayı hafif olmaları, kolay işlenebilirliği, biyobozunurluk ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Günümüzde şekil hafızalı polimerler; akıllı kaplama, tekstil, ambalaj sektörü ve medikal gibi alanlarda karşımıza çıkmaktadır [29]. Ayrıca kontrol edilebilir ve ayarlanabilir özellikleri sayesinde, implantlar, vücut yapı iskeleleri ve ilaç dağıtım sistemleri gibi iyileştirici malzemeler olarak çok fazla talep görmektedir. Son zamanlarda ise termal olarak indüklenabilen ŞHP’leri imal etmek için geliştirilen

çeşitli teknolojiler arasında, polimer karışımları işlenebilirliğindeki kolaylıklarından dolayı dikkat çekmektedir [43, 44].

Araştırılan literatürde şekil hafıza özelliklerinden yararlanılan kompozitlerde, PLA/TPU karışımlarına rastlanmaktadır. İki polimer yapısının ortak poliester gruplarından kaynaklı birbiriyle olan uyumu ve aynı zamanda ikisinin de biyouyumlu oluşu; vücut içinde kullanılacak akıllı malzemeler için bir zemin oluşturmaktadır.

1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.4.1. Tabakaların üretim teknikleri

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılacak PLA tabakaları çözüldüden film dökme tekniğiyle elde edilmiştir. Bu yöntem polimer granüllerinin, organik bir çözücü içinde karıştırılarak çözünmesi ile başlayan, biyokompozitler için oldukça sık kullanılan bir yöntemdir [45]. Çözünen polimer parçacıkları, çözüldü ile beraber bir kaba aktarıldıktan sonra çözücünün buharlaşması beklenir. Bu işleme tekniğinin en büyük avantajı, özel donanım ihtiyacı duymadan proses kolaylığı sağlamasıdır.

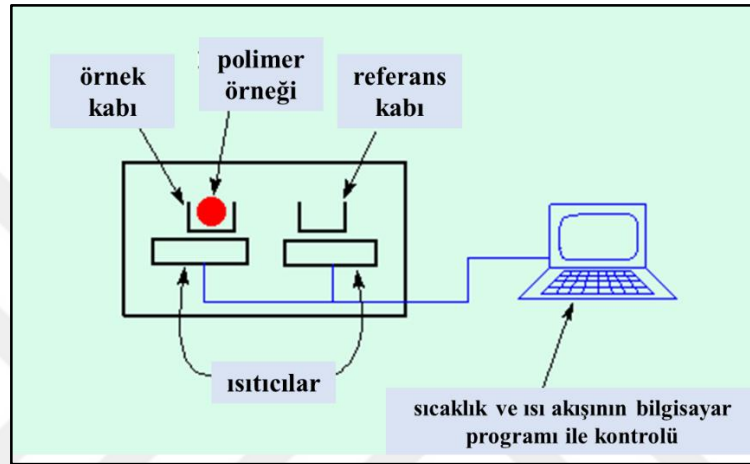
Çalışmada kullanılacak PLA film tabakalarının, TPU tabakaları ile homojen olarak yapıştırılması istenmektedir. Yüzeyin pürüzsüz olarak elde edilmesi ve polimer filminin kalınlığının istenen değerlerde kolayca ayarlanabilmesi gerekliliği, eriyik harmanlama yönteminden ziyade çözüldüden film dökme yöntemine yönelmemizi sağlamıştır.

1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.4.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), numune ve referans olarak alınan malzemenin ısı akışı arasındaki farkını sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Bu işlemi, bir program aracılığıyla kontrollü olarak sıcaklık uygulayarak gerçekleştirir. Bu yöntem örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı tutulması temeline dayanır. DSC ile malzemenin termal geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığı (T_c) termal bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [46].

Şekil 1.7’de de görüldüğü gibi temel olarak cihazın içerisinde referans ve numunenin yerleştirildiği iki farklı kap bulunmaktadır. Isı farkı, krom bazlı termokupl kaplar sayesinde ölçülmektedir [70]. Standart bir DSC ölçümü ile polimerlerin erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı belirlenebilmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında şekil hafıza testlerin gerçekleştirilebileceği termal geçiş sıcaklığını öngörebilmek adına, TPU ve PLA polimerlerine DSC testi uygulanarak camsı geçiş sıcaklıkları ve erime noktalarına bakılmıştır.



Şekil 1. 7. DSC cihazı ve çalışma prensibi

1.4.2.2. Soyma testi

Soyma testi, bir film /substrat sisteminin ara faz sağlamlığını ölçmeye yardımcı, etkili ve basit bir yöntemdir. Soyma testleri, genellikle çekme testi uygulanarak yapıştırıcıya bağlı malzemelerin yapışma özelliklerini belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Soyma mukavemeti, yapışkanın kuvvetini belirler bu olaya ayrıca yapışkanın kırılma tokluğu da denir. Soyma testi ile tabakalar soyularak fiziksel olarak test edilir. Tabakaların özellikleri ve sızdırmazlık kıvamı, yapışma dayanımı, tabakalar ile yapışma kabiliyeti, ara yüzün yapışma özellikleri, bağlanma dayanımı ve diğer parametreler hakkında birçok yorum yapmamızı sağlamaktadır [71]. Soyma testi yapmanın iki temel nedeni vardır:

- i. Belirli bir basınca duyarlı yapışkan ara fazın, yapışmasının ve homojenliğinin değerlendirilmesi.
- ii. Yapıştırıcıya ait, amacına uygun kabul edilebilir bir yapıştırıcı dayanım aralığının belirlenmesi.

Yapıştırıcılar (film ve substrat) elastik malzemeler olduğunda ve film sabit durumlu soyulmaya maruz kaldığında, birim film genişliği başına deneysel olarak ölçülen soyma kuvvetinin, ara yüzün kırılma işiyle doğrudan ilişkili olduğu kabul edilir. Ayrılan filmin düz bölümündeki birim alan başına gerilme enerjisinin birim genişlik başına sıyrılma kuvvetinden çok daha küçük olduğu varsayıldığında, dış kuvvet tarafından yapılan iş, ara yüz ayırma işine eşittir. Bununla birlikte, birleştirilmiş malzemelerin biri veya her ikisi de sabit durumlu soyma sırasında plastik deformasyona maruz kaldığında, birim genişlikteki soyma kuvveti, ara yüz kırılma enerjisinin ve plastik bölgede absorblanan (PBA) enerjinin toplamına eşittir. Pek çok sistem için, PBA enerjisi ara yüz kırılma enerjisinden çok daha büyük olabilir. Bu durumda, soyma testi sonuçlarının yorumlanması zorlaşır. Örneğin, elastik bir sistem için soyma kuvveti, film kalınlığından bağımsız olsa da, testin yorumlanmasını bulanıklaştırarak, önemli bir plastiklik meydana geldiğinde kalınlığa kuvvetle bağlı olabilmektedir [47].

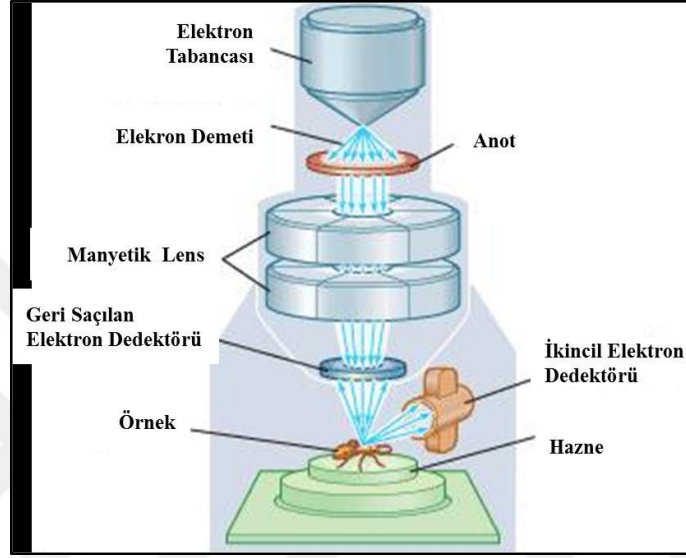
Bu tez çalışmasında uygulanan soyma testlerinde, şekil hafızalı olarak kullanılması hedeflenen PLA/TPU tabakaları arası uygulanan yapıştırıcının, tabakalar arasındaki yapışma dayanımına ve tabakalara tutunma kabiliyetine bakılmıştır. Yapıştırıcı, tabakalar ile uyum sağlayıp, iyi tutunma gösterdiğinde yapışma dayanımının da yüksek olması beklenmektedir. Böyle bir durumda ara yüzeyler yapışan polimer fazından ayrılmaktadır. Bu durum için “kohesif yapışma” ifadesi kullanılmaktadır. Yapıştırıcı, tabakalar ile tamamen etkileşmeyip, aynı zamanda oluşan ara fazda mikro ayrılmalar gözleniyorsa, düşük bir yapışma dayanımı elde edilecektir. Böyle bir etkileşimdeki yapışma için “adhesif” ifadesi kullanılmaktadır. Bu durumda ayrılma, iki tabakayı bir arada tutan yapıştırıcı fazında gerçekleşecektir.

1.4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, en yaygın olarak kullanılan elektron ışını cihazıdır ve cihaz; örnek haznesi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.8).

Bir SEM analizinde numune yüzeyinde elektron demeti ile tarama yapılmaktadır. İlk olarak optik kolonda bulunan elektron tabancasından çıkan elektron ışınları, toplayıcı mercekle ve numune üzerine odaklanmasını sağlayan objektif mercekle geçerek

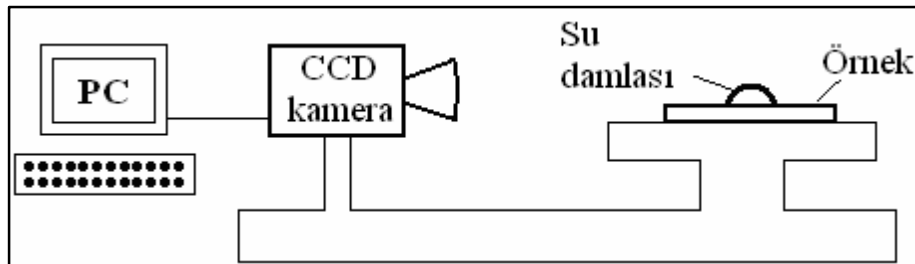
numune yüzeyine çarpar. Bu birincil elektronların hareketi olarak ifade edilmektedir. Birincil elektronlar tarafından harekete geçirilen malzeme yüzeyinden gelen sinyaller tespit edildikten sonra sinyaller yükseltilir ve ikincil bir elektron demeti oluşur. Bu ikincil elektron demetleri, ilk elektron demetleri ile senkronize edilir ve daha sonra fotoğraflanabilen bir katot ışını tüpünde bir görüntü oluşur ve malzemelerin morfolojik görüntüleri yüksek çözünürlüğe sahip üç boyutlu olarak elde edilir [48].



Şekil 1. 8. SEM cihazının bölümleri

1.4.2.4. Temas açısı yöntemiyle yüzey karakterizasyonu

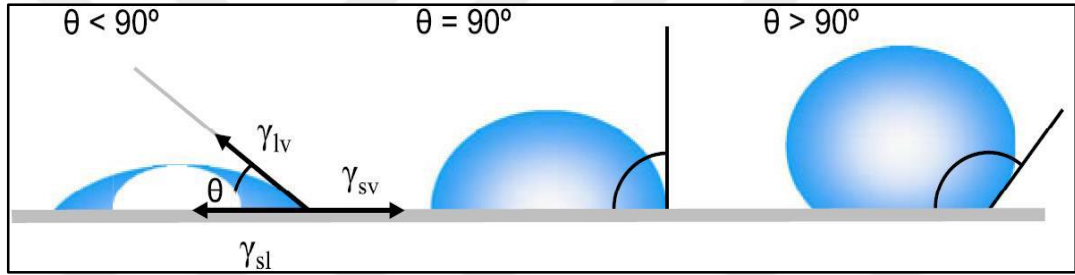
Temas açısı, katı yüzeylerin hidrofobikliğin ölçümü için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir ve bir katının referans olarak alınan bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Temas açısı katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği sınır noktasında sıvı tarafından oluşturulan geometrik bir açıdır ve yüzey kirliliğinin bir ölçümü olarak da ifade edilmektedir [49]. Şekil 1.9’da Temas açılarının ölçülmesi için kullanılan test düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 1. 9. Temas açısı ölçüsü [50]

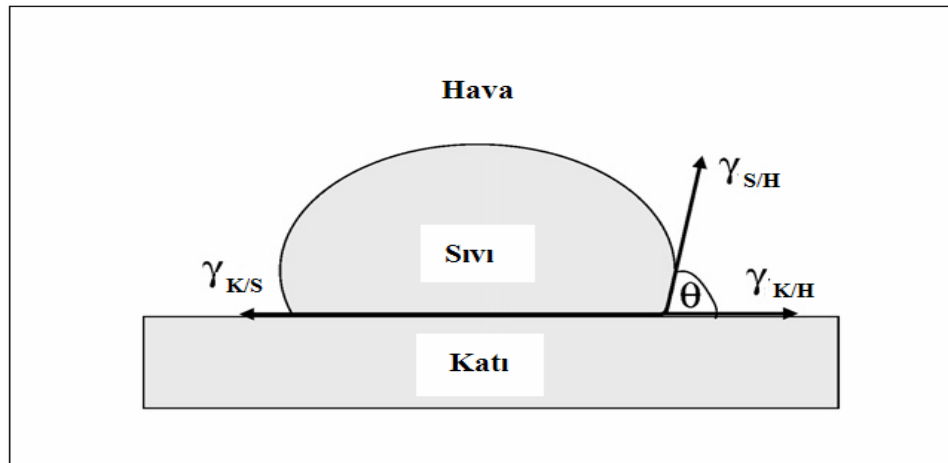
Temas açısının büyüklüğü, numune üzerine damlatılan referans sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ olduğu durumlarda sıvı katı yüzeyi ıslatmaktadır ve yüzey hidrofilik olarak adlandırılır. Yüzey hidrofobik özellik gösterdiğinde ise temas açısı değeri $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ arasında değişmektedir (Şekil 1.10).

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katı numunenin yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkmaktadır. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı değeri de düşüş göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklerin artmasına neden olmaktadır [51].



Şekil 1. 10. Homojen katı yüzey üzerindeki sıvı damlacığının şekli [52]

Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki ilişkiyi ilk kez Young tarafından açıklanmıştır. Katı yüzey üzerinde yer alan bir sıvı damlası için, tüm yüzey geriliminin; katı-buhar faz arasındaki ($\gamma_{K/H}$), sıvı- buhar faz arasındaki ($\gamma_{S/H}$) ve katı-sıvı faz arasındaki ($\gamma_{K/S}$) ara yüzey gerilimlerinden oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 1.11).



Şekil 1. 11. Katı yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri [51]

Katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği sınır noktasında, sıvı tarafından oluşturulan geometrik açının denge ve teması hali, Young Temas Açısı (θ) olarak ifade edilir ve üç faz için bilinen en genel Young eşitliği aşağıdaki şekildedir [53]:

$$\gamma_{S/H} \cos \theta = \gamma_{K/H} - \gamma_{K/S} \quad (1.3)$$

Young eşitliğinin geçerli olabilmesi için, yüzeyin pürüzsüz, homojen, sıvıda çözünmeyen, non-reaktif, gözeneksiz ve deforme olmayan bir yüzey olması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında üretilen polimer tabakalarının yüzey temas açıları ölçülmüştür. Daha sonra bu sonuçlardan yola çıkılarak tabakaların yüzey hidrofilisiteleri incelenmiş ve yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Tabakalar ve yapıştırıcı arasındaki kimyasal/fiziksel etkileşimleri daha iyi anlamak amacıyla oldukça yaygın bir yöntem olan termodinamik yapışma enerjisi yaklaşımı kullanılmıştır [54, 55].

Polimer tabakaların toplam yüzey enerjisinin, γ_i^{TOT} , iki kısımdan oluştuğu düşünülebilir [54-56]:

1. Liftshitz-van der Waals (L^W), γ_i^{LW} ,
2. Asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} .

Toplam yüzey enerjisi Eşitlik (1.4)'de gösterildiği gibi bu ikisinin toplamından elde edilir;

$$\gamma_i^{\text{TOT}} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1.4)$$

Asit-baz terimi birbirine benzemeyen iki türün (bir Lewis asidi ve bir Lewis bazı) etkileşimine dayanan bir özelliktir.

γ_i^{AB} ise iki bileşenden oluşur:

1. Serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni, γ_i^+
2. Lewis bazı bileşeni, γ_i^- .

Bu ikisi birlikte serbest yüzey enerjisinin asit-baz bileşeni olan γ_i^{AB} 'yi vermektedir ve aşağıdaki denklem ile bulunmaktadır:

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+, \gamma_i^-) \quad (1.5)$$

Eğer (i) fazı sadece γ_i^+ veya γ_i^- 'ye sahipse bu bileşen (i) fazının toplam yüzey serbest enerjisine katılmaz. Bununla birlikte temas eden fazın (j) zıt bileşeni ile etkileşir. γ_i^{AB} , γ_i^+ ve γ_i^- değerleri, temas açısı (θ) ve “Young eşitliği” kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır [54, 55, 57]:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_i^{\text{TOT}} = 2 [(\gamma_i^{\text{LW}} \gamma_j^{\text{LW}})^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^- \gamma_j^+)^{1/2}] \quad (1.6)$$

Bu yüksek lisans tez çalışmasının 3. bölümünde PLA ve TPU film yüzeylerinin temas açısı değerleri ölçüldükten sonra elde edilen değerler ile yüzey enerjileri hesaplanmıştır ve yüzey hidrofobikliği yorumlanmıştır.

1.4.3. İn-vitro hücre kültürü ve sitotoksisite testi

1.4.3.1. İn-vitro hücre kültürü

Hücre kültürü yöntemi ile canlı dokulardan alınan parçaların, *in-vitro* koşullarda yaşama ve üremeleri sağlanmaktadır. Tüp, şişe gibi laboratuvar gereçlerinde uygun besleyici sıvıların içinde üretilen canlı dokular kullanılır. Bu amaçla ilk olarak çeşitli canlıların (insan, maymun, fare, tavşan gibi) çeşitli dokuları (böbrek, akciğer, tümör, amniyon zarları) önce parçalanarak tek tek hücrelere ayrılırlar. Bu hücreler çeşitli tuzlar, tampon maddeleri, aminoasitler, vitaminler, dana veya at serumu içeren besleyici sıvılarda süspanse ederek steril tüp veya şişelere koyulur. Bu hücre süspanasyonu, 36 °C'de bekletildiğinde hücreler kabın çeperine yapışarak çoğalır. Bu çoğalma sonucu oluşan yapıya hücre kültürü denir ve bu çalışmalarda çoğunlukla devamlı hücre hatlarına sahip fare fibroblastları (L-929, 3T3) kullanılmaktadır [58] .

1.4.3.2. Sitotoksisite testi

Oluşturulan malzemenin hücrenin yaşamına olan etkisi biyoyumluluğun belirlenmesinde oldukça önemli bir parametredir. Sitotoksisite moleküler olaylar sonucu çeşitli makro molekülerin sentezlenmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak hücrenin fonksiyonlarında ve yapısında belirgin hasarlar meydana gelmesi olarak tanımlanmaktadır. Sitotoksisite testlerinde hücre kültürleri kullanılarak olası toksikolojik reaksiyonlar in-vitro olarak değerlendirilmektedir. Sitotoksisite testleri:

- Hücre canlılığı ve ölümü

- Hücre membranı
- Hücre organelleri
- Protein veya DNA sentezi
- Hücre bölünmesi

ile ilgili detaylı bilgiler verir.

Ayrıca test edilecek materyalin fiziksel özelliği ve hücreler ile temas yöntemi önemlidir. Hücre ile materyalin teması direkt, indirekt veya ekstrakt yolu ile gerçekleşebilir [58].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında L929 hücrelerinin ekilmiş olduğu polimerik filmler fenol kırmızısı içermeyen, düşük glikoz içeren bir besiyerinde canlı/ölü hücre boyamasına tabi tutularak canlılık değerlendirme testleri uygulanmıştır.

1.4.4. Şekli Hafıza Özelliklerinin Belirlenmesi

Literatürden ulaşılan kaynaklar doğrultusunda şekil hafıza çalışmaları dört basamaktan oluşan bir döngü ile gerçekleşmektedir. Bunlar sırasıyla deformasyon, sabitleme, deformasyonun ortadan kaldırılması ve geri kazanım aşamalarıdır.

Polimer sahip olduğu termal geçiş sıcaklığı üzerine çıkartıldığında, zincirlerin oryantasyonu değişmektedir. Daha elastik bir yapı kazanan malzeme orijinal şeklinden (üretiminden hemen sonra sahip olduğu birincil şekil) geçici şekline deforme edilir. Bu aşama deformasyon aşaması olarak adlandırılır. Bu deformasyon etkisiyle malzemede bir gerilme oluşur ve entropisi yüksek olan zincirler bu gerilmeyle düzenli yapıya geçerek enerji depolar.

Polimer malzeme geçiş sıcaklığının altına soğutulduğunda, deformasyonun yarattığı gerilme sebebiyle ve zincir hareketliliğinin azalmasıyla şeklini sabitler. Bu aşama sabitleme aşamasıdır.

Geçici şeklin sabitlemesinin ardından termal geçiş sıcaklığının yeterince altında bulunan polimer üzerindeki deformasyon ortadan kaldırılır. $T_{\text{geçiş}}$ sıcaklığının altında olduğu sürece üzerinde herhangi bir deformasyon etkisi olmasa dahi, malzeme şeklini korumaya devam eder. Ancak sabit stresin ortadan kaldırılmasıyla malzemede küçük

bir Şekil değişikliği oluŐabilmektedir. Y¼k¼n kaldırılması aşamasında gerçekteŐen bu Şekil değişikliği, Şekil sabitletme oranı olarak adlandırılır.

Son aşamada ise polimer yeniden termal geçiş sıcaklığının ¼zerine ısıtılır. Sıcaklığın artıŐıyla, ısıl enerji varlığında polimer zincirlerin hareketliliği de artar. Bu hareketlilik sayesinde zincirler arası depolanan enerji açığa çıkar. Malzemenin birincil Şeklinin geri kazanılması beklenir. İlk Şeklin ne kadarının geri kazanıldığı ise, polimerin Şekil geri kazanım oranı hakkında bilgi vermektedir.



2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde PLA ve TPU polimerlerinin şekil hafıza özellikleri ile ilgili son yıllarda erişilebilir literatürde mevcut olan akademik çalışmalar özet olarak verilecektir.

Doğan, PLA/TPU karışımlarında şekil hafızası özelliklerini, üç farklı zincir genişletici kullanarak; trifenilen fosfat (TPP), 1,4 fenilen diizosiyanat (PDI), piromellitik dianhidit (PMMA) incelemiştir. Buna bağlı olarak en uygun uyumlaştırıcının PDI olduğunu, PDI ile yapılan karışımlarda oran arttıkça şekil geri kazanım oranının arttığını gözlemlemiştir. Karışımlarda in-vitro hücre testleri de gerçekleştirmiş, TPU oranının arttıkça karışımdaki biyobozunurluğun azaldığı sonucuna varmıştır [20].

Benzer bir çalışmada ise Boyacıoğlu, PEG ile plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarında şekil hafıza davranışını incelemiştir. Karışımları eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamıştır. Farklı oranlardaki karışımlara PEG'in eklenmesiyle PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşürülmesi sağlanmıştır. TPU ve PLA karışım oranları 50/50, yani oranların birbirine yaklaştığı değerlerde daha iyi şekil hafıza özelliği sergilediği ve hatta bu özelliği vücut sıcaklığına yakın değerlerde de gösterebildiği sonucuna varmıştır [19].

Feng ve arkadaşları, yine farklı oranlarda hazırlanan PLA/TPU karışımlarının özelliklerini incelemişlerdir. Aralarında oluşan hidrojen bağlarından dolayı PLA ve TPU'nun kısmi olarak karışabildiğini gözlemlemiştir. PLA yapısına, TPU'nun eklenmesiyle beraber sahip olduğu kırılma dezavantajı, karışımı nispeten daha sünek bir hale getirmiştir. Böylece karışımın deformasyonlara karşı daha dayanıklı olduğu ve çatlak oluşumuna karşı direnç gösterdiği sonucuna varılmıştır [9].

Ajili ve arkadaşları, poliüretan/ poli(ϵ -kaprolakton) (PU/PCL) karışımlarının şekil hafıza özelliklerinden yararlanarak, polimerik bir stent üretimine odaklanmışlardır. Ağırlıkça %20, %30, %40 ve %50 oranında PCL içeren karışımlar hazırlamışlardır. Araştırmacılara göre, şekil hafızadan sorumlu geçiş sıcaklığı polimer karışımlarının erime sıcaklığıdır ve erime sıcaklığı PU/PCL oranına bağlı olarak değişmektedir.

PU/PCL karışımlarından 70/30 oranına sahip karışımın şekil hafıza özelliği gösterdiği sıcaklık aralığı, vücut sıcaklığına yakın bir değerde olduğu görülmüştür. PU/PCL (70/30) karışımın geri kazanım gösterdiği sıcaklığın vücut sıcaklığına yakın olması ve karışımın gösterdiği biyouyumluluk, stent uygulamaları için potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [59].

Şekil hafıza özellikleri ile ilgili diğer bir çalışmada Song ve arkadaşları, biyouyumlu PLA/TPU karışımının geri kazanım özelliklerini iyileştirmek için karışım kompozisyonunu ve programlama sıcaklıklarını değiştirerek bir çalışma yapmışlardır. Karışım kompozisyonu olarak 80/20, 65/35, 50/50 TPU/PLA oranlarına sahip karışımlar hazırlanmıştır. Programlama sıcaklığı için de 25°C, 37°C ve 70°C tercih edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, PLA oranı ve programlama sıcaklığının artması ile şekil sabitleme oranı artmıştır. En yüksek şekil geri kazanımı için de en uygun karışım oranları 70°C'de programlanan 80/20 ve 65/35 TPU/PLA karışımlarında elde edilmiştir [16].

Lai ve arkadaşları, şekil hafıza özelliklerini incelemek üzere 70/30 ve 50/50 oranlarına sahip PLA/TPU karışımlarını eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan karışımların programlanması, üç farklı sıcaklıkta (25°C, 80°C ve 120°C) gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına göre, TPU oranı yüksek olan karışımın en yüksek şekil geri kazanımı sağladığı görülmüştür. Ayrıca, programlama sıcaklığı arttırıldığında şekil sabitleme özelliğinin arttığı ancak şekil geri kazanımının azaldığı görülmüştür [60].

Literatürde tabakalı yapıların da şekil hafıza özelliğinin incelendiği az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Armstrong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, akıllı kumaşlarda ve ilaç uygulamalarında şekil hafıza özelliğinden sıkça yararlanan PU ve PCL polimerleri tabakalı ve karışım halinde olmak üzere iki farklı morfolojide incelenmiştir. Tabakalı yapıların oluşturulması için ise ko-ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır ve tabaka kalınlığı 200 µm olan 65 katmanlı polimer filmleri üretilmiştir. PU ve PCL kalınlığı arttıkça şekil sabitleme oranında bir düşüş olduğu sonucuna varmışlardır. Katmanlı polimer yapıların polimer karışımlarına göre yüksek şekil sabitleme oranı göstermiştir. Bunun sebebinin PCL yüzey alanının fazla olmasından dolayı elastik geri kazanım için de bir tabaka sağlaması olduğu düşünülmüştür. Farklı

karışım oranlarındaki polimer kompozitleri karşılaştırıldığında polimerlerin 50/50 bileşiminde, sürekli karışım morfolojisinde, her bir yapıdaki PU ve PCL fazlarının sürekliliğinden dolayı benzer şekil sabitleme ve şekil geri kazanım oranları sergilemiştir. Katmanlı yapıdaki filmler, iyi şekil hafızası davranışı sergilemeye devam ederken, damlacık morfolojileri sergileyen karışımlar önemli ölçüde bozulmuştur. Bu da katmanlı yapılarda mekanik özelliklerin yanı sıra şekil hafızası davranışının da ayarlamasına olanak sağlamıştır. Ayrıca katmanlı PU/PCL polimerleri, 50/50 PU/PCL karışımları ile kıyaslandığında %50-100 daha yüksek çekme dayanımına sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bu da tabakalı yapıların yüksek geri kazanım kuvveti avantajından dolayı yük taşıma uygulamalarında kullanımını öne çıkarmaktadır. Sonuç olarak ko-ekstrüzyon yöntemiyle üretilen çok katmanlı PU/PCL şekil hafızalı polimerlerin mevcut şekil hafızalı polimer karışımları ve kopolimerlerine göre daha rekabetçi olduğu vurgulanmıştır [61].

Bir diğer çalışmada ise Wang ve diğerleri, poliüretan (PU), etilen vinil asetat (EVA) ve polivinilasetat (PVAc) katmanlarından sürekli ko-ekstrüzyon yöntemiyle çok katmanlı bir filmin üçlü şekil hafızasını araştırmış ve bu üçlü yapının materyal için gereken üç fazı sağladığı sonucuna varmışlardır. Bu yöntem ile farklı film kalınlıklarında ve farklı bileşenlerde hazırladıkları 257 katmanlı yapılarda, şekil geri kazanımı sağlayan polimerin PU olduğu sonucuna varmışlardır. PVAc, sahip olduğu camsı geçiş sıcaklığında gösterdiği keskin morfoloji ve yapı değişikliği ile şekil hafızalı polimer karışımlarında kullanılması uygun bulunmuştur. Bir blok kopolimer olan EVA da çoklu fazları şekil hafızası özelliklerine izin vererek bu üç katmanlı yapının oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca üretilen PU ve PVAc polimerik filmlerinin arasında ve PVAc ve EVA katmanları arasında, bu polimer zincirlerinin polariteleri ve fonksiyonel gruplarındaki benzerlikler nedeniyle yapışmalarının da güçlü olduğunu gözlemlemişlerdir. Katmanlı yapıların şekil hafıza davranışları için iki geçiş sıcaklığı kullanılmıştır. Bunlar EVA'nın T_m değeri ve PVAc'nin T_g değeridir. PU-EVA-PVAc çok katmanlı filmlerin üçlü şekil hafızası davranışını araştırmak için döngüsel termomekanik test kullanılmıştır. Tabaka kalınlığı ve farklı polimer bileşen oranları olarak iki farklı parametre göz önünde bulundurulmuştur. Nano ölçekli tabaka kalınlıklarına sahip olan filmler ilk döngüden sonra %70'ten daha büyük bir sabitleme oranı ve %90'ın üzerinde bir şekil geri kazanım sergilemişlerdir. İkinci döngüde

sabitlenme oranı artarak %98'e ulaşmış ve geri kazanımda hafif bir düşüş gözlenerek %88 olarak ölçülmüştür. Ayrıca film tabakası kompozisyonunun, hazırlanan çok katmanlı filmlerin üçlü şekil hafızası performansı üzerinde de önemli bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır. Yapıdaki polimer bileşenlerinin oranlarına göre yaptıkları test sonuçlarında ise PVAc ve EVA'nın daha yüksek içeriği, yapının şekil sabitlenme oranını arttırarak %80'e kadar çıkarmıştır. Şekil geri kazanım oranını ise çok az miktarda azaltmıştır ancak yine de %90'ın üzerinde bir geri kazanım sergilediği sonucuna varılmıştır. Tabakaların sürekli ko-ekstrüzyon yöntemiyle ve solventsiz olarak üretilmesi sonucu çevre dostu ve uygun maliyetli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu teknik ile eriyik olarak işlenebilen çeşitli ticari olarak temin edilebilen polimerlere uygulanabileceği vurgulanmıştır. Bu nedenle, çok katmanlı üçlü şekil hafızalı materyaller geniş uygulamaları istenen şekil hafızalı ve mekanik özelliklere sahip üçlü şekil hafızalı cihazlar olarak üretilebilirliği sonucuna varmışlardır [62].

Tabakalı yapıların incelendiği başka bir çalışmada ise; TPU, poli(bütülen süksinat) (PBS) ve PCL polimerlerinin şekil hafıza özelliklerine ait araştırmalar yapılmıştır. Çalışmada eş-sürekli bir morfoloji sağlanarak PBS/PCL karışımı geleneksel eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır ve bu yapı SLB olarak adlandırılmıştır. Tabakalı yapılar ise, SLB'ye saf TPU ilavesiyle, ko-ekstrüzyon yöntemiyle; 8, 32 ve 128 katmanlı olarak üretilmiştir. Çalışmada PCL ve PBS'nin erime noktalarının neden olduğu iki faz geçişinden dolayı oluşan hem çift hem de üçlü şekil hafıza etkileri tartışılmıştır. Aynı bileşenlere sahip karışım ile katmanlı yapı karşılaştırıldığında, tabakalı yapıya ve çok sayıda katman ara yüzüne sahip olan TPU/SLB sisteminin daha yüksek şekil sabitlenme ve geri kazanım kabiliyetine sahip olduğu gösterilmiştir. 128 katmanlı yapılar ile geleneksel eriyik işleme yöntemleriyle elde edilen karışımların şekil hafıza özellikleri karşılaştırılmıştır. Tabakalı yapıda %95 şekil sabitlenme, %85 şekil geri kazanım oranları gözlemlenmiş ve karışımın şekil hafıza davranışına kıyasla daha yüksek bir performans sergilediği sonucuna varmışlardır. Klasik viskoelastik teoriye dayanarak, deformasyon yönü boyunca aynı gerilimi koruyabilen paralel olarak hazırlanmış TPU ve SLB katmanlarının, geçici şekilleri sabitleme ve ara yüzler aracılığıyla orijinallerine geri dönmeleri için tetikleme kabiliyetine sahip oldukları kabul edilmiştir. Mevcut çalışmada kullanılan malzemeler biyouyumlu olduğundan bu çok katmanlı üçlü şekil hafızalı yapıların, biyomedikal alanlarda uygulanması

öngörülebilir [63].

Yapılan literatür taramasından da anlaşıldığı üzere biyobozunur polimer karışımların şekil hafıza özelliklerini kapsayan çalışmaların literatürde yer aldığı görülmektedir. Ancak katmanlı ve biyobozunur polimerlerle ilgili çalışmalar sadece birkaç tane ile sınırlıdır. Bu sebeple, bu alanda bir boşluk olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasıyla beraber hem biyobozunur hem de tabakalı polimerlerde şekil hafıza davranışı incelenerek bu alandaki literatür eksikliğinin giderilmesi ve ileride biyoyumlu medikal cihazlarda kullanılacak potansiyel bir malzeme ve yol gösterici bir proses geliştirilmesi amaçlanmıştır.



3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. PLA/TPU tabakalarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışmasında hazırlanan PLA/TPU karışımları için kullanılan malzemeler tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri

MALZEMELER	KAYNAĞI	ÖZELLİKLERİ
PLA	NatureWorks, Fransa	Yoğunluk: 1,244 g/cm ³
TPU	Ravago Petrokimya	Yoğunluk: 1,19 g/cm ³ Sertlik: 85 Shore A (ISO 868)
YAPIŞTIRICI	Loctite-406 HENKEL	Yapışma süresi: 2-10 sn.
KLOROFORM	MERCK	Yoğunluk: 1,48 g/cm ³ Saflık: %99,0 - 99,4 (w/w)

3.1.2 Biyouyumluluk ve sitotoksosite aşamasında kullanılan malzemeler

Bu bölümde in-vitro hücre kültürü ve sitotoksosite testleri sırasında kullanılan malzemeler tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3. 2. İn-vitro hücre kültürü ve sitotoksosite testleri sırasında kullanılan malzemeler

MALZEMELER	KAYNAĞI	ÖZELLİKLERİ
DMEM (Yüksek Glikoz içeren Dulbecco’s Modified Eagle Media)	Sigma- Aldrich (Germany)	Somatik hücre kültürlerinde en sık kullanılan besiyeri bileşenidir. Hücrelerin beslenebilmeleri için gerekli glikoza, canlılıklarını sürdürebilmeleri için uygun ozmolarite ve pH’a, fonksiyonlarını görebilmeleri için gerekli aminoasitlere ve vitaminlere sahiptir.

Tablo 3. 2. (Devam) İn-vitro hücre kültürü ve sitotoksosite testleri sırasında kullanılan malzemeler

MALZEMELER	KAYNAĞI	ÖZELLİKLERİ
FBS (Fetal sıgır serumu)	Sigma- Aldrich (Germany)	Hücrelerin tutunabilmeleri, çoğalmaları için kullanılan zengin bir protein çözeltisidir.
Tripsin	Sigma- Aldrich (Germany)	Hücre pasajlamalarında kullanılan temel enzimdir. Hücrelerin tutunduğu ortam ile bağıını kopararak hücreleri ayırmaya yarar.
P/S Penisilin-streptomisin içeren Alpha Minimal Essential Medium	Sigma- Aldrich (Germany)	İşlemler esnasında oluşabilecek mikrobik kontaminasyonu önlemek amacıyla kullanılır.
DMSO (Dimetil sülfoksit)	Fisher Bioreagents (United Kingdom)	Oluşan formazan kristallerinin çözünmesinde kullanılan çözücü.

3.2. Yöntem

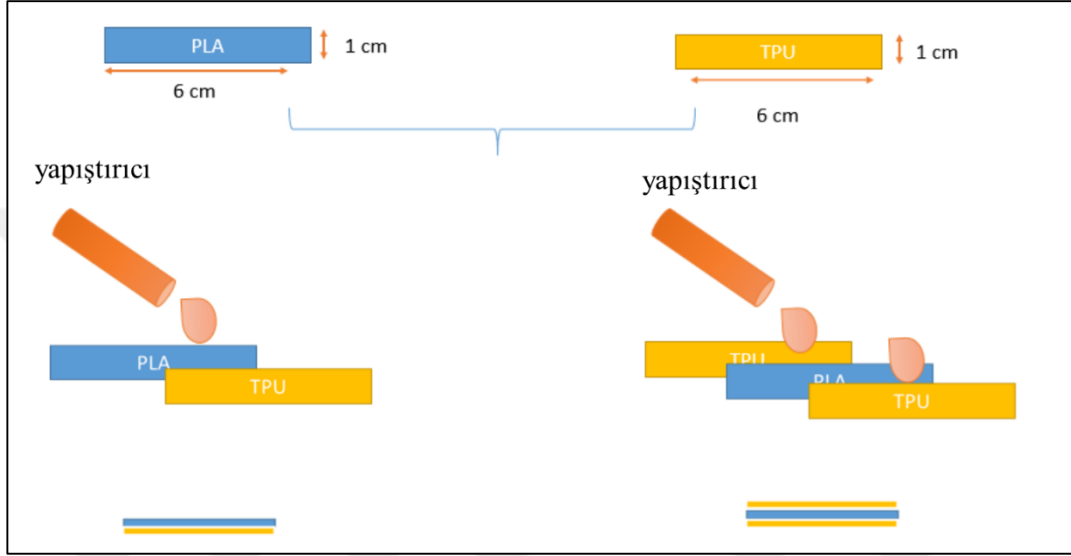
3.2.1. PLA/TPU tabakalarının hazırlanması

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan PLA filmleri için çözeltiden film dökme tekniği kullanılmıştır. 65°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulan PLA granüllerinin kloroform çözeltisi içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ağırlıkça %6'lık hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldıktan sonra kalınlığı 200 mikron olacak şekilde petri kaplarına dökülmüştür. 24 saat çeker ocak altında bekletilerek kloroform çözeltisinin buharlaşması beklenmiştir. Petri kabına homojen dağılmış PLA filmini yüzeyden ayırdıktan sonra 1x6 cm²'lik şeritler kesilmiştir.

TPU filmleri ise hazır olarak 400 mikron kalınlığında temin edilmiştir (Ravago Petrokimya). Filmlerden 1x6 cm²'lik şeritler kesilmiştir.

Hazırlanan şeritlerin arasına 1 damla (yaklaşık 0,0308 mg) Loctite-406 siyanoakrilat tarzı yapıştırıcı sürülerek şeritlerin birbirine yapıştırılması ve tabakalı kompozitlerin oluşturulması sağlanmıştır (Şekil 3.1). Polimerik filmlerin yapıştırıcıya iyi bir tutunma

sağlayabilmesi için 24 saat bekletilmiştir. Polimerler bileşenlerin şekil hafıza davranışındaki şekil sabitleme ve şekil geri kazanımdaki rollerini ayrı ayrı incelemek amacıyla öncelikle saf PLA/PLA ve TPU/TPU tabakaları 4 katman sayısına kadar çıkartılarak oluşturulmuştur. Daha sonra farklı katman ve bileşenlerde PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU kombinasyonlu tabakaları, şekil hafıza davranışları incelenmek üzere oluşturulmuştur.



Şekil 3. 1. PLA/TPU plakalarının yapıştırılması aşaması

Hazırlanan PLA/TPU tabakaları farklı kalınlıkta ve farklı yoğunluklara sahip oldukları için bir kompozitte bulunan PLA ve TPU yoğunluğu da farklıdır. Yoğunlukları ve kesit alanları bilinen PLA ve TPU polimerlerinin toplam yapıdaki yüzde ağırlıkları hesaplanmıştır. Tablo 3.3'te farklı tabakalar için sürülen yapıştırıcı ve ağırlıkça PLA ve TPU miktarları verilmiştir.

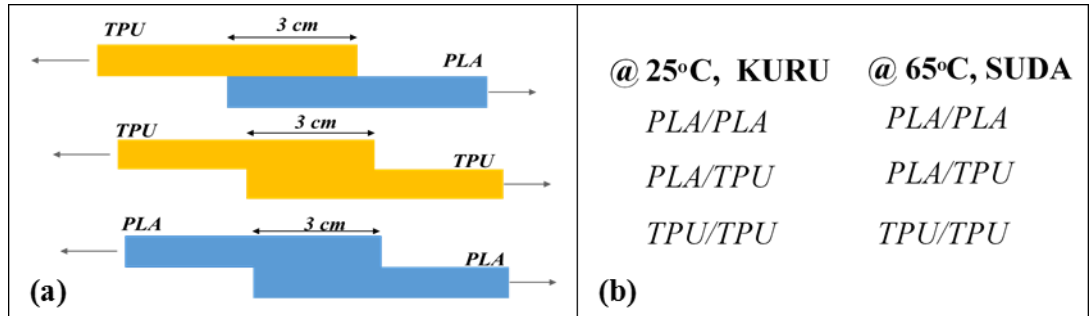
Tablo 3. 3. PLA/TPU kompozitlerinin miktarı

	PLA/TPU (mg)	PLA/TPU/PLA (mg)	PLA/TPU/PLA/TPU (mg)	TPU/PLA/TPU (mg)
PLA	187,00	374,00	374,00	187,00
TPU	288,00	288,00	576,00	576,00
Yapıştırıcı	0,03	0,06	0,09	0,06
TOPLAM	475,03	662,06	950,09	763,06
%PLA	39,37	56,49	39,36	24,51
%TPU	60,63	43,50	60,63	75,49

3.2.2. PLA/TPU tabakalarının karakterizasyonu

Tabakalı kompozitlerin şekil hafızalarından sorumlu geçiş sıcaklıkları hakkında yorum yapabilmek adına Mettler Toledo DSC1 Star System marka diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı kullanılmıştır. DSC analizi ile sadece PLA ve TPU'nun termal geçişleri incelenmiştir. TPU'daki yumuşak ve sert segmentlerin erime ve camısı geçiş sıcaklıklarını incelemek için çalışma koşulları nitrojen atmosferi altında, -50°C'den 250°C'ye, 10°C/dk. hızla ısıtılarak; PLA için ise 30°C'den 250°C'ye, 10°C/dk. hızla ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan tabakaların şekil hafıza özellikleri su içerisinde analiz edileceğinden, katmanlı PLA/TPU kompozitlerinin yapıştırıcı ile olan etkileşimini incelemek amacıyla soyma testi yapılmıştır. Testler, Instron 3345 marka mekanik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PLA/PLA, TPU/TPU ve PLA/TPU tabakaları Şekil 3.2.a'da gösterildiği gibi ortadan 3'er cm olacak şekilde yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır. Daha sonra bu farklı kombinasyonlardaki polimerik tabakalar kuru ortamda ve yaşlandırılmış olarak iki farklı parametreye bağlı olarak test edilmiştir (Şekil 3.2.b). Testlerin bir kısmı oda sıcaklığındaki hazırlanan numunelerle, diğer kısmı ise 30 dakika 65°C'de suda bekletilmiş olan numunelerle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 2. Soyma testinde: (a) plakaların hazırlanması, (b) ortam koşulları

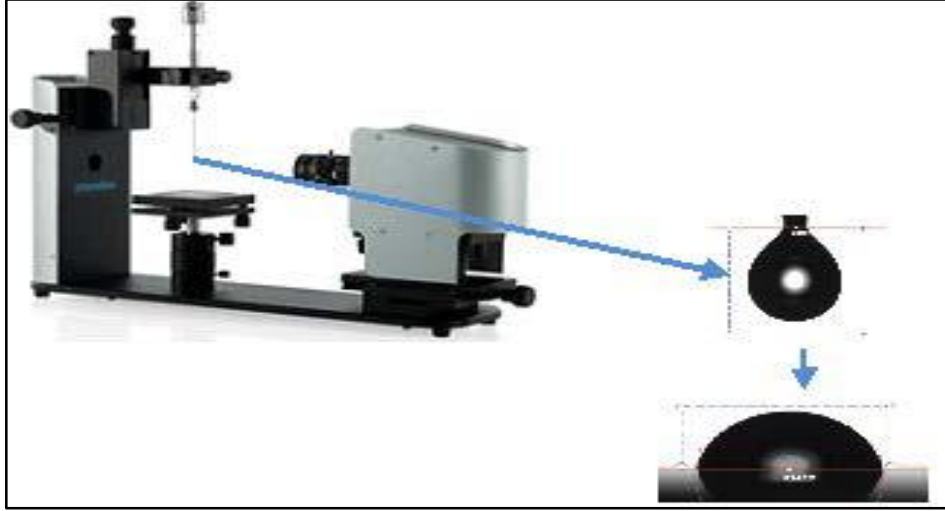
Bu yüksek lisans tez çalışmasında yapılan soyma testleri, Şekil 3.3'te gösterilen INSTRON marka çekme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tabakaların kopma dayanımları incelenmiştir. Çekme testi cihazına yerleştirilen tabakalı kompozitlere gerilim uygulanmasıyla, tabakalar arası yapışma dayanımı soyulma mesafenin fonksiyonu olarak kayıt edilmiştir.



Şekil 3. 3. INSTRON (Model 3345) Çekme Cihazı

Üst üste yapıştırılan tabakaların yapıştırıcıyla olan uyumunu incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analizler yapılmıştır. Analizler QUANTA 400F Field Emission marka SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Tabakalı kompoziti oluşturan polimer bileşenlerinin kalınlığı incelenmiştir. Ayrıca soyma testine maruz bırakılan numunelerin soyulan yüzeylerinden de kesitler alınarak yüzey analizi yapılmıştır. Birbirinden ayrılan yüzeylerde yapıştırıcı ve polimer yüzeyi incelenmiştir.

Hazırlanan numunelerin temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$), asılı damlacık yöntemiyle Attension Teta Lite cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak bromonaftalin, asit-baz komponentinin belirlenmesi için ise etilen glikol ve su ikilisi kullanılmıştır. PLA ve TPU film yüzeylerinin üzerine $10\ \mu\text{L}$ miktarda sıvı damlatılarak her bir yüzey için 5 farklı noktadan ölçümler alınmıştır. Ortalama temas açıları belirlenen PLA ve TPU filmlerinin yüzey enerji değerleri, Bölüm 1.4.2.4'de bahsedilen matematiksel yaklaşımlar kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 4. Attension Teta Lite cihazı ve durağan damlacık yöntemi görüntüsü

3.2.3. Şekil hafıza karakterizasyonu

Oluşturulan tabakalı yapıların şekil hafıza özellikleri farklı sıcaklık, tabaka sayısı, belirli yük altındaki davranışı ve tekrarlanabilirlik gibi çeşitli parametreler doğrultusunda test edilmiştir.

Programlama sıcaklığı olarak, elde edilen DSC sonuçları ve literatürdeki örnek makalelerden yararlanılmıştır. PLA'nın termal geçiş sıcaklıkları ele alındığında camı geçiş sıcaklığına yakın olan bir değer, 65°C, seçilmiştir. Bu sıcaklık malzemenin entropik olarak değişim gösterdiği sıcaklık olup, zincirlerin düzensiz yapıya geçerek daha elastik yapıya sahip, daha kolay deforme edilebilir olmasını sağlamıştır [42].

Tüm testlerde programlama sıcaklığı 65°C 'de sabit tutulmuştur.

Şekil hafıza prosesinin aşamaları aşağıda belirtildiği gibi sürdürülmüştür:

- i. Programlama aşaması için sıcak su banyosu 65°C'ye getirilmiş ve sabitlenmiştir. Tabakaların yüzey alanında ısı dağılımının homojen bir şekilde olabilmesi için 30 saniye boyunca sıcak su banyosunda bekletilmiştir. Böylece polimer zincirlerinin hareketliliğinin artması ve kolayca deforme edilebilir hale getirilmesi amaçlanmıştır.
- ii. 65°C suda bekletilen tabakalara, sıcaklığın etkisiyle artan zincir hareketliliği ile beraber şekil kazandırmak ve deforme etmek daha kolay bir hale gelecektir. Sıcak su banyosundan alınan tabakalar, dışardan uygulanan bir kuvvet

yardımla Şekil 3.5'te gösterildiği gibi tam ortadan ikiye katlanarak bir tutturucu yardımla tutturulmuştur. Daha sonra ardından hızlı bir şekilde buzlu suya bırakılmıştır.

- iii. Buzlu su içinde 30 saniye bekletilerek zincirlerin düzensiz yapıdan daha düzenli bir yapıya ulaşması sağlanmıştır. Bu aşamada malzemenin üzerindeki kuvvet ortadan kaldırılrsa dahi, şeklin sabitlenmesi amaçlanmıştır. Bu aşama şekil sabitlenme aşaması olarak ifade edilir.
- iv. Geçici olarak şekli sabitlenen tabakalar buzlu sudan oda sıcaklığındaki kuru ortama alınmıştır. Tutturucunun uyguladığı deformasyon tabakaların üzerinden kaldırılmıştır. Oda sıcaklığında, sıcaklığın artmasına bağlı olarak (0°C'den yaklaşık 25°C'ye) üst üste katlı olan tabakaların deformasyona uğramış yerlerinden yerinden bir miktar açılma gerçekleşmiştir. Tabakaların katlanan kısımlarından kaç derecelik bir açılma olduğu, dereceli kâğıt yardımla tespit edilmiştir (α). Bu anlık olarak açılma derecesi malzemenin şeklini ne kadar sabitleyebildiği hakkında yorum yapabilmemizi sağlamıştır. Her bir ölçüm 3 defa tekrarlanmış ve ortalama değerler alınmıştır. Daha sonra bu değerler Denklem 3.1'de gösterildiği gibi yüzde oranları hesaplanmıştır.

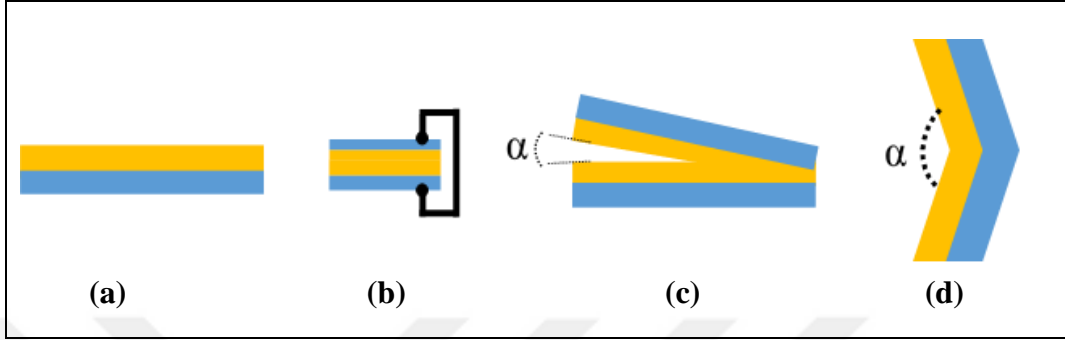
$$\% \text{ Şekil Sabitlenme Oranı} = \frac{180-\alpha}{180} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu prosedür takip edilerek 2, 3 ve 4 katmanlı hazırlanan farklı kombinasyonlardaki tabakaların şekil sabitlenme oranları kaydedilmiştir.

- v. Geçici şeklini kazanan polimerik yapıların, şekil hafıza özellikleri sıcaklık parametresine bağlı olarak 40°C, 50°C ve 65°C'de incelenmiştir. İçinde dereceli kâğıt bulunduran beherler, ısıtıcı üzerine konulmuş ve sıcaklıkları ayarlanmıştır. Her numune için programlama aşaması tekrarlandıktan sonra 3 farklı sıcaklık değerlerine tabi tutulmuştur. Sıcaklığın etkisiyle zincirlerin daha düzensiz yapıya geçmiştir. Böylece üretildiği orijinal şekline geri dönmüştür. Aynı bileşene sahip PLA/PLA, TPU/TPU tabakaları katman sayıları 4'e kadar arttırılarak, 3 farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Daha sonra PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU tabakaları; 40°C, 50°C ve 65°C'de katmanlı yapıların sıcaklık etkisiyle açılma miktarları ölçülmüştür. Tabakaların orijinal haline geri dönme açıları (α), dereceli kâğıt yardımla okunmuş ve

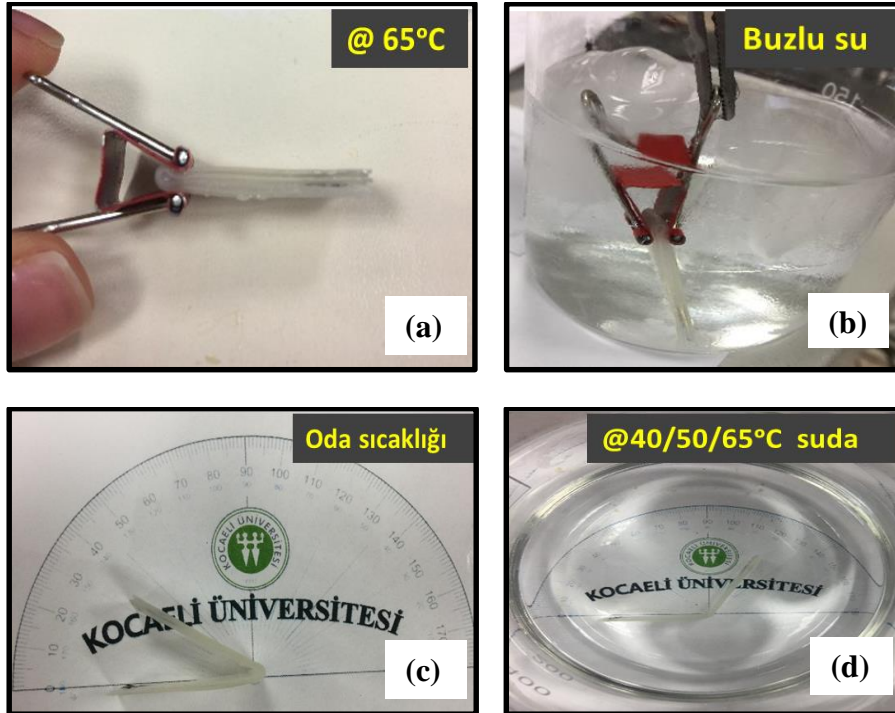
Denklem 3.2’de verilen formül ile orijinal şeklini ne kadar hatırlayabildiği hesaplanmıştır. Herbir ölçüm 3 defa tekrarlanmış ve ortalama açı değerleri not edilmiştir.

$$\% \text{ Şekil Geri Kazanım Oranı} = \frac{\alpha}{180} \times 100 \quad (3.2)$$



Şekil 3. 5. Şekil hafıza testleri sırasında plakanın davranışı

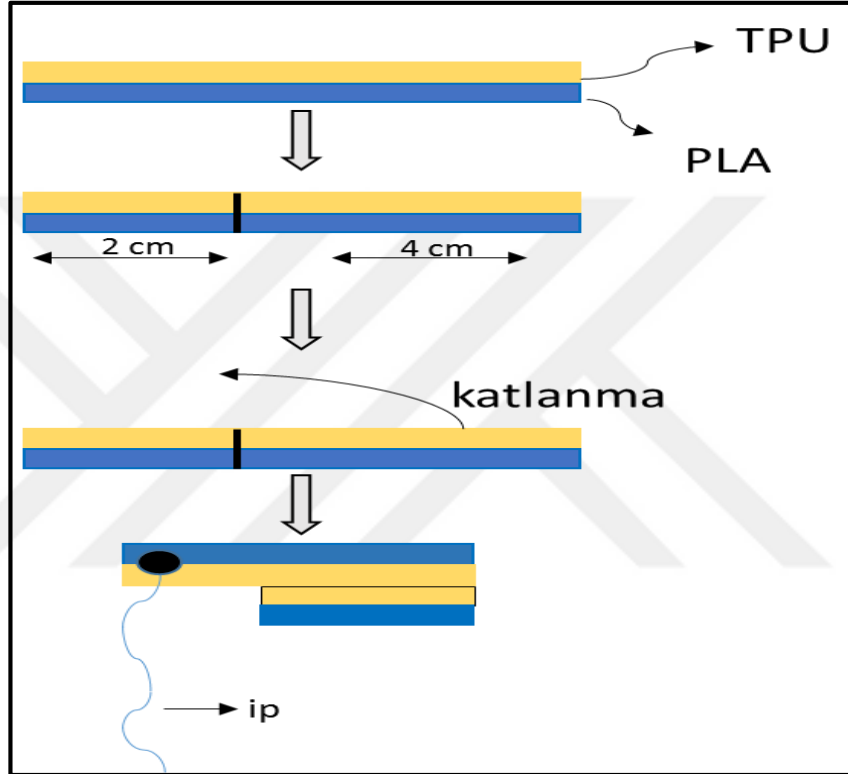
Şekil 3.6’da plakalar 65°C’de programlama sıcaklığına tabi tutulduktan sonra tutturucuyla deforme edilmiştir (a). Buzlu suya bırakılıp zincirlerin düzenli yapıya geçip şeklinin sabitlenmesi için beklenmiştir (b). Tekrar oda sıcaklığına gelindiğinde plakanın katlanan kısmında gözlenen anlık açılma açısı, dereceli kağıt ile ölçülmüştür (c). Numune tekrar 65°C’ye bırakıldığında ise şekil geri kazanım açıları okunmuştur (d).



Şekil 3. 6. Şekil hafıza deneylerinin gerçekleştirilmesi

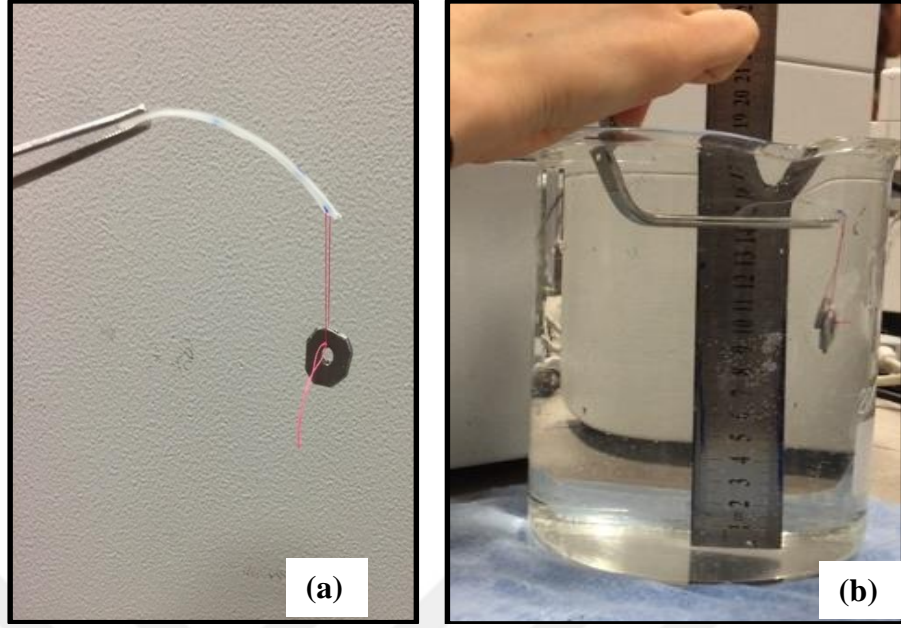
3.2.3.1. Belirli bir yük altındaki tabakaların şekil geri kazanımı

Oluşturulan tabakalarda sıcaklık, tekrarlanabilirlik, tabaka sayısı gibi parametreler harici; ne kadar yük taşıyabildiği ve bu yük altında şeklini ne kadar geri kazanabildiği hesaplanmıştır. Şekil 3.7’de gösterilen 2, 3 ve 4’lü varyasyonlarla hazırlanan PLA/TPU tabakalarının uçlarına kapasitelerine göre farklı ağırlıklar bağlanmıştır.



Şekil 3. 7. Yük altındaki PLA/TPU tabakalarının hazırlanması

Programlama sıcaklığı 65°C’de sabit tutulmuş ve ucunda bir ip yardımıyla yük taşıyan tabakalar bu sıcaklıkta hazırlanan su banyosunda 30 saniye boyunca bekletilmiştir. (Şekil 3.8.) Bu sıcaklıkta zincir hareketliliği artan malzeme deforme edilmeye yatkın hale gelmiştir ve belirli bir noktadan üst üste katlanarak %100 deforme edilmiştir. Daha sonra numunelerde yeniden şekil hafıza prosedürü takip edilmiştir. Bu esnada kendini orijinal şekline geri döndürebilecek enerjiyi depolayan malzemede, yük taşıyabilme kapasitesi de oluşmuştur. Böylece şekil geri kazanım için harcadığı enerji ile bağlı olduğu yükü taşıyabilmiştir. Farklı kalınlıktaki her bir tabakalı varyasyon için taşıyabilecekleri yük miktarları, programlama sıcaklığında bekletilerek bulunmuştur.



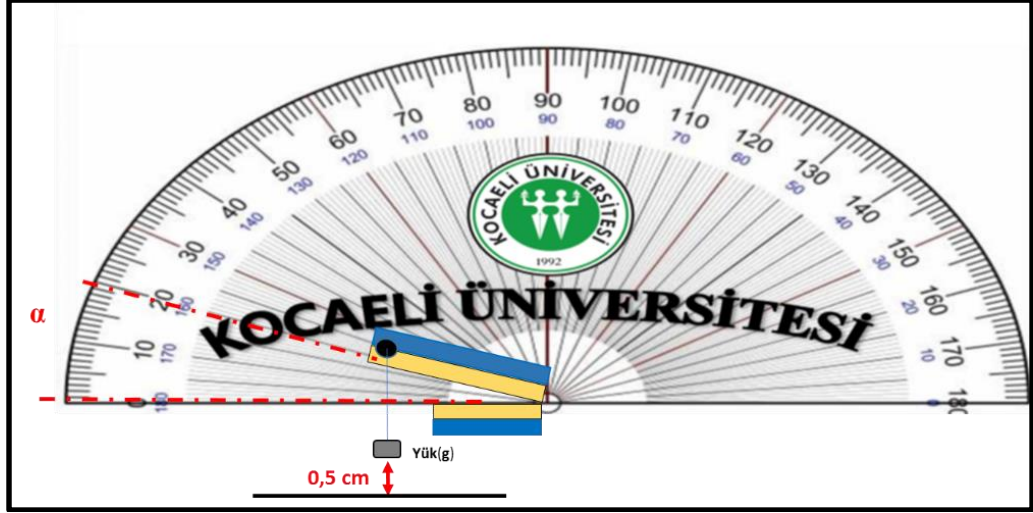
Şekil 3. 8. Yük denemeleri: (a) Plakanın ucuna ağırlığın bağlanması, (b) plakanın sıcak suda bekletilmesi

Tablo 3.4'te tabakalara uygulanan yük miktarları ve maksimum taşıyabilecekleri yük kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 3. 4. Tabakalara uygulanan yük miktarları

Tabaka tipi	Uygulanan yük (gram)	Maksimum kapasite (gram)
PLA/TPU	2	2
TPU/PLA/TPU	3,5	7
PLA/TPU/PLA/TPU	5	8

Tabakanın ucunda asılı olan yükün, başlangıç noktasından 0,5 cm yükselmesi yaklaşık 20° 'ye ($\alpha=20$) denk gelmiştir. Şekil 3.9'da gösterildiği gibi şekil hafıza oranları bu yaklaşım yardımıyla hesaplanmıştır. Maksimum yük miktarları da kaydedildikten sonra, işlemler 40° ve 65°C sıcaklıklarda yeniden denenmiştir. Farklı sıcaklıklarda 3'er kez tekrarlanmış ve sıcaklık-deformasyon ilişkisi incelenmiştir.



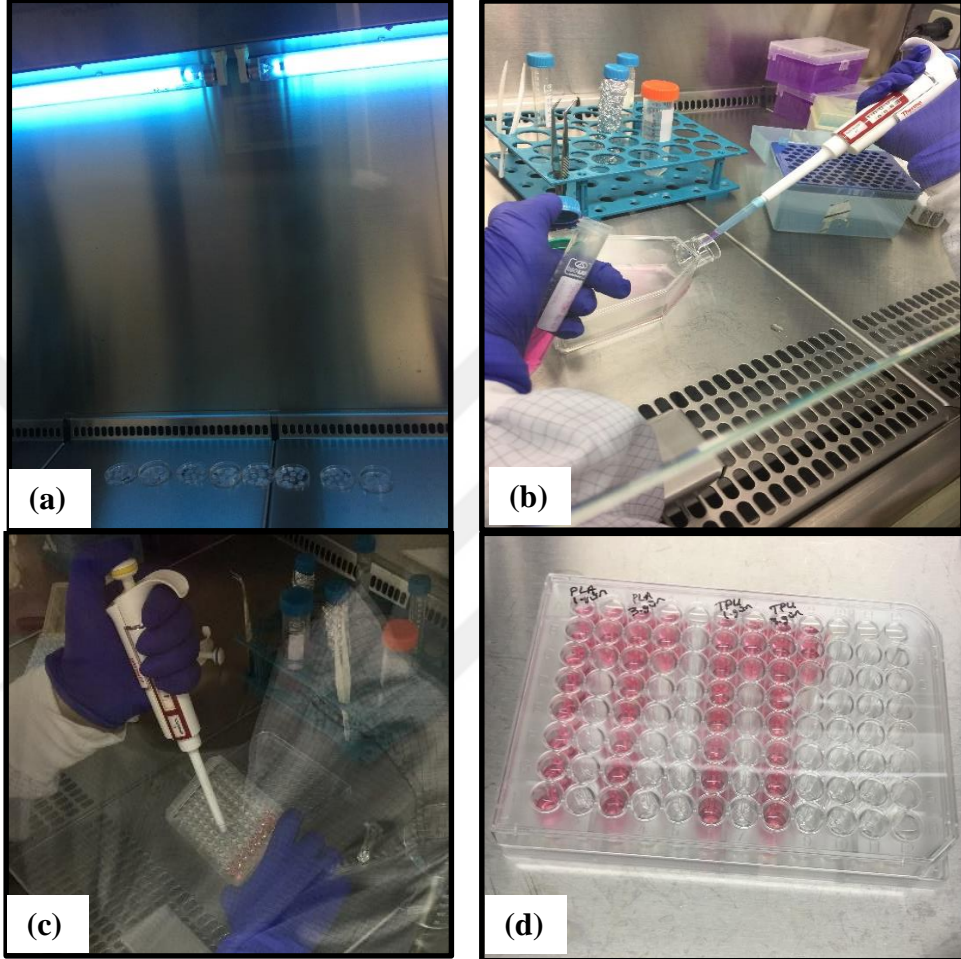
Şekil 3. 9. Yükün kaldırılmasına karşılık gelen şekil geri kazanım derecesinin hesaplanması

3.2.4. In-vitro biyouyumluluk çalışmaları

Çalışmada L929 fare fibroblast hücre kültürü kullanılarak oluşturulan polimerik filmlerin üzerinde hücre çoğalması araştırılmıştır. Hücreler saklama ortamından çıkartıldıktan sonra 37°C'deki su banyosunda çözdürülmüş ve 10 dak. boyunca 1500 rpm devirde santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası yüzeydeki süpernatant kısım atılmıştır. Çöktürülen hücreler, içerisinde %10 fetal sıgır serum içeren yüksek glikozlu Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM, Sigma®) besiyerinde 75 cm²'lik flasklarda (hücre ekimi yapılan yüzey) 37°C'de inkübe edilerek (inkübasyon koşulları: %95 nem ve %5 CO₂) çoğaltılmıştır. Hücreler, kültür ortamında çoğaltıldıktan sonra flask yüzeyinden hücreleri ayırmak amacıyla tripsin/etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) solüsyonu ile muamele edilmiştir. Bu aşamada, çoğaltılan hücreleri ortamından ayırmak ve filmlerin üzerine ekime hazır hale gelmesi hedeflenmiştir. Hücreler Tripsin/EDTA ile 5 dak. 37°C'deki inkübatörde bekletilerek, hücrelerin flask yüzeyinden ayrılması hızlandırılmıştır. Bu süre sonunda kültür kabından ayrılan hücreler 5 dak. 1500 rpm devirde santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Elde edilen hücreler besiyeri ile beraber ekime hazır hale getirilmiştir. Hücre ekimi işlemleri sonrasında hücre tutunması ve yüzeye tutunduktan sonra çoğalmalarını gözlemlemek amacıyla analizler yapılmıştır.

Şekil 3.10'da hücrelerin flask yüzeyinden toplanması ve filmlerin üzerine hücre ekim aşamaları gösterilmiştir. Hücrelerin film yüzeyine tutunup çoğalabilmesi için öncelikle

polimerik filmler UV ışık altında sterilizasyondan geçmiştir, (a). Daha sonra sterilizasyonu sağlanan filmler üzerine flasklardan toplanan (b) fibroblast hücreleri ekilmiş (c) ve uygun ortam koşullarında polimer filmlerinin yüzeyinde çoğalmasının takibi yapılmıştır (d).



Şekil 3. 10. L929 fare fibroblast hücrelerinin polimer filmlere ekimi ve çoğaltılması

Hücrelerin büyümesi, morfolojik özellikleri ve herhangi bir kontaminasyon olup olmadığı incelenmiştir. Hücre ekimi yapılan filmler %5 CO₂ içeren inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır. Sonrasında 24. ve 72. saatlerde hücre çoğalmasını (proliferasyon) kanıtlamak için filmler inkübatörden alınarak analizlere hazır hale getirilmiştir. Steril ortam gerektiren tüm işlemler Class II Biyogüvenlik (laminer akış) kabininde yürütülmüştür.

3.2.4.1. Sitotoksosite testi

Vücut içerisinde kullanılması amaçlanan polimerik tabakaların, hücreler üzerinde herhangi bir sitotoksik etkisi olup olmadığı L929 fare fibroblast hücre kültürü kullanılarak test edilmiştir.

Tabakalı yapılara, hücrelerin tutunmasını ve çoğalıp çoğalmadığını incelemek amacıyla MTT (methyl-thiazol-tetrazolium) canlılık testi yapılmıştır. PLA ve TPU filmleri, 96 kuyucuklu plakalara tam yerleşebilmesi amacıyla 6 mm çapında kesilmiştir. Filmlerin her iki yüzeyi de 15 dakika süre boyunca UV (260 nm) ışığına maruz bırakılarak sterilize edilmiştir. Kuyucuk başına 20000 hücre ekilmiştir. 1. ve 3. günlerde MTT testi yapılarak doku kültürü polistireni (TCP, pozitif kontrol) ile filmler üzerine tutunan hücrelerin biyokimyasal aktivitelerine bağlı canlılık durumları incelenmiştir. Doku kültürü polistireni ve filmlere ekilen hücrelerin 24 saat sonrasındaki hücre canlılığını belirlemek amacıyla öncelikle filmler temiz kuyucuklara aktarılmıştır. Yüzeğe tutunmuş hücreler % 10 MTT solüsyonu içeren DMEM besiyerinde 4 saat 37°C sıcaklıkta % 8,5 CO₂ içeren inkübatörde bekletilmiştir. Süre sonunda besiyerleri atılmış ve tüm kuyucuklara 200 µL DMSO ilave edilmiştir. Kuyucuklardaki formazan kristaller homojen bir şekilde çözünene kadar pipetaj yapılmış ve mikropłaka okuyucuda (FlexStation3, Molecular Devices) 570 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür.

PLA/TPU filmleri arasında bulunan yapıştırıcının da hücreler üzerinde toksik etkisi incelenmiştir. Toplam yüzey alanı hesaplanıp ISO-10993-12 standardına göre film yüzeyleri için besiyeri hazırlanmıştır. 0,6972 cm² yüzey alanına sahip, aralarında yapıştırıcı bulunan PLA/TPU tabakaları kuyucuklara yerleştirilmiştir. Her bir kuyucuğa 232 µL ekstraksiyon besiyeri (DMEM, %10 FBS, %1 Pen/Strep) eklenmiştir. Bu esnada TCP üzerine L929 hücreleri kuyucuk başına 20000 hücre olacak şekilde ekilmiştir. 24 saat süre sonunda ekstraksiyon besiyeri alınıp kuyucuklara ekilmiş hücreler üzerine transfer edilmiştir. Üzerinden tekrar 24 saat geçtikten sonra MTT testi gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2 Canlı/ölü hücre boyaması

24 ve 72 saatlik inkübasyon sonunda L929 hücrelerinin ekilmiş olduğu polimerik filmler fenol kırmızısı içermeyen, düşük glikozlu DMEM besiyerinde 1 kez

yıkandıktan sonra canlı/ölü hücre boyamasına (Molecular Probes Live/Dead Viability/Cytotoxicity Kit, for mammalian cells L3224) tabi tutulmuştur. Bunun için hücreli filmler ve doku kültürü polistireni yüzeyine ekilmiş hücreler (TCP) 2 mM ethidyum homodimer-1 ve 4mM calcein-AM içeren, fenol kırmızısı içermeyen DMEM besiyeri içerisinde karanlıkta ve oda sıcaklığında 30 dak. süre ile bekletilmiştir. Süre sonunda örnekler 1 kez besiyeri ile yıkanıp floresan mikroskopta (Olympus IX53) görüntüleri çekilmiştir.

Aynı işlemler 24 saat süre ile PLA/TPU tabakalarının ekstraktına maruz bırakılan hücrelere de uygulanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

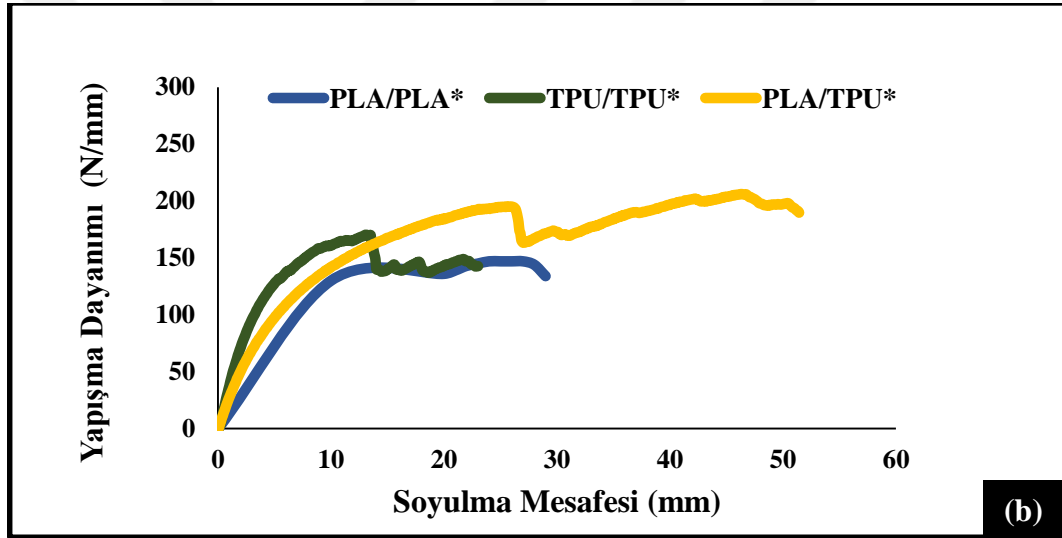
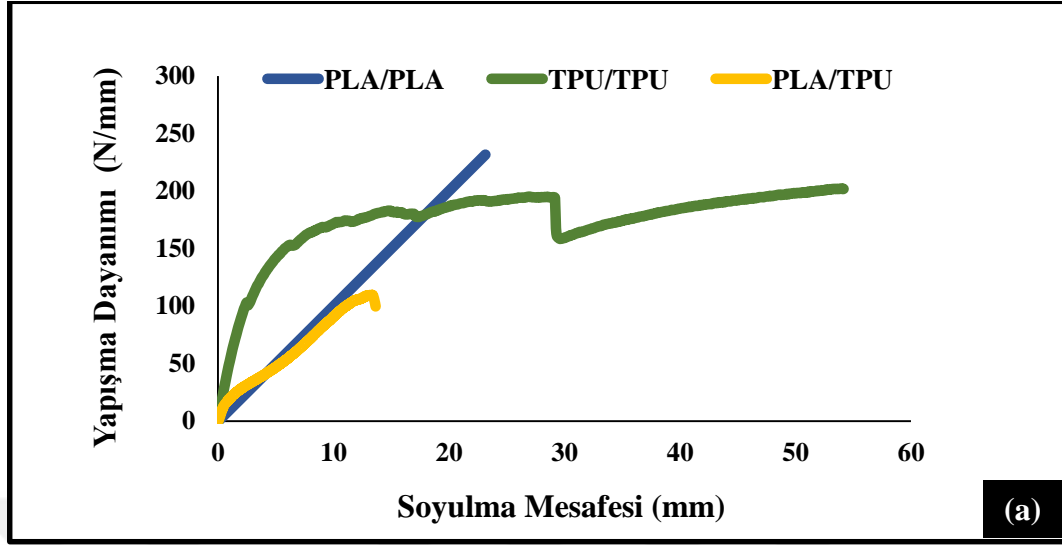
4.1. Fiziksel Özellikler

PLA ve TPU tabakalarının fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu, soyma testi yapılarak ve film yüzeylerinin temas açısı değerleri ölçülerek iki farklı noktada incelenmiştir.

4.1.1. Soyma testi ile mekanik dayanımının ölçülmesi

Şekil hafıza testi deneylerine başlamadan önce, hazırlanan PLA/TPU plakalarını bir arada tutan yapıştırıcının dayanımı, soyma testi yapılarak ölçülmüştür. Şekil hafıza özelliği deneyleri suda gerçekleştirildiğinden ve hedeflenen uygulama sırasında polimerik katmanlı malzeme fizyolojik sıvılarla temas halinde olacağından, yapıştırıcının sıvı ile olan herhangi etkileşimi, sonuçları önemli derecede etkileyecek bir parametredir. Bu sebepten dolayı tabakalı yapılardaki yapıştırıcının yüzey üzerinden nasıl soyulduğu incelenmiştir.

Testler, oda sıcaklığında kuru şartlarda ve 30 dakika boyunca 65°C sıcaklıktaki suda yaşlandırılmış olarak iki farklı parametreye bağlı çekme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında kuru şartlar altındaki numuneler çekme testine tabi tutulmuş ve iki plakayı bir arada tutan yapışma dayanımına karşı soyulma mesafesi grafiğe aktarılmıştır. (Şekil 4.1.a) Aynı kombinasyonda hazırlanmış plakalar 65°C sıcaklıktaki suda 30 dakika bekletilerek çekme cihazıyla aynı standartlarda soyma testine tabi tutulmuştur. Şekil 4.1.b'de yapıştırıcının malzemeye yapışma dayanımlarına karşı soyulma mesafeleri grafiğe aktarılmıştır. Her iki farklı parametrede de (oda sıcaklığındaki ve yaşlandırılmış haldeki) PLA ve TPU'nun sahip olduğu yüzey enerjilerinin farklılığı ve aradaki yapıştırıcının da bu yüzeylerle farklı derecede etkileşmesiyle, en hızlı şekilde birbirinden ayrılan yüzeyler PLA/TPU tabakalarıdır. Kuru şartlar altındaki PLA/TPU plakalarıyla neredeyse aynı modülde fakat daha çok soyulma mesafesi gösteren PLA/PLA tabakalarında ise yapıştırıcı ile plakaların uyumu oldukça etkili olmuştur. Yapıştırıcı ve PLA tabakanın ikisinin de hidrofobik olması aralarında kuvvetli bir uyum olmasını sağlamıştır.



Şekil 4. 1. Tabakalara oda sıcaklığında, kuru şartlar altında uygulanan soyma testi (a), yaşlandırıldıktan(*) sonra yapılan soyma testi (b) (*) 65°C suda 30 dakika bekletilmiştir.

Aralarındaki bu sağlam etkileşimden dolayı malzeme tek bir yapı gibi hareket etmeye başlamıştır. Bu durum aynı zamanda numunenin yapışma dayanımında da bir artışa sebep olmaktadır. Tablo 4.1’de soyma testi sonucunda verilen tabakaların yapışma dayanımlarına göre; normal şartlar altındaki PLA/PLA tabakaları 340 N/mm yapışma dayanımına sahipken; 65°C’de 30 dak. boyunca bekletilmesi (yaşlandırılması) bu değeri 290 N/mm’ye düşürmüştür. Bunun sebebi camsı geçiş sıcaklığının üzerinde uzun süre bekletilen PLA yapısındaki zincirlerin tekrar hareketlenmeye başlaması ve elastikliğini kazanıp daha hareketli bir yapıya sahip olmasıdır. Yapıdaki bu değişim yapıştırıcıyla etkileşiminin azalmasını sağlamıştır.

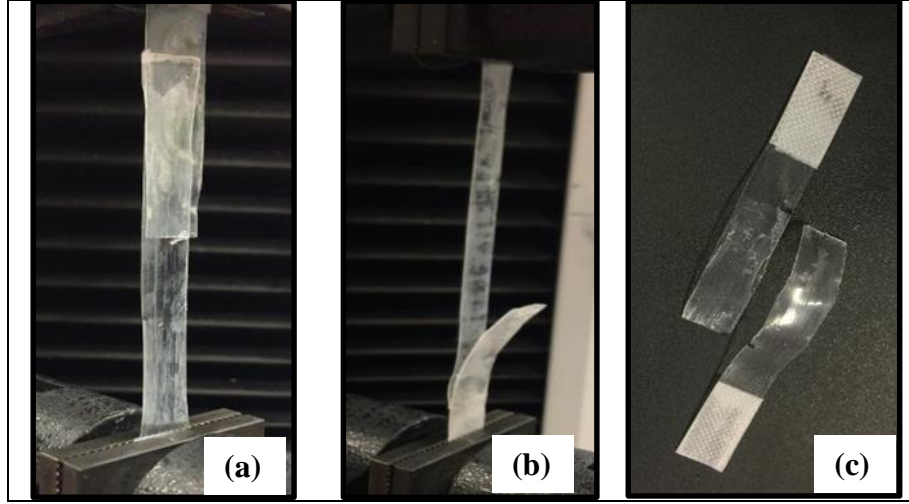
TPU/TPU tabakalarının yapışma dayanımlarına bakıldığında diğer örneklere kıyasla daha uzun mesafede soyulduğu gözlemlenmiştir. Yapıştırıcı ile TPU yüzeylerinin hidrofilisitelerinin uyumu PLA/PLA tabakalarındaki kadar etkili değildir. Bu uyumsuzluk da test esnasında bölgesel ayrılmalara sebep olmuştur. Dolayısıyla TPU plakaları sadece kendi elastikliği sayesinde bir uzama göstermiştir. TPU plakaları arası yapışma dayanımı oda sıcaklığında normal koşullarda incelendiğinde 240 N/mm iken yaşlandırılmış olan örneklerde çok az bir değişim göstererek 230 N/mm'ye düşmüştür. TPU tabakalarının yaşlandırılmasından sonra yapışma dayanımları arasındaki farkın çok büyük olmasının sebebi ise sıcaklığın, TPU'nun T_g değerinin çok altında olmasıdır.

Tablo 4. 1. Tabakaların kopma modları ve yapışma dayanımları

	Yapışma Dayanımı (N/mm)	Kopma
PLA/PLA	340	Kohesif
PLA/PLA*	290	Kohesif
TPU/TPU	240	Adhesif
TPU/TPU*	230	Adhesif
PLA/TPU	190	Adhesif
PLA/TPU*	190	Adhesif

(*) 65°C suda, 30 dakika bekletilmiş numuneler

Soyma testinde belirli gerilmeler altında plastik deformasyona maruz bırakılan tabakaların sergilediği kopma davranışları, arasındaki yapıştırıcı ile etkileşimlerine göre iki farklı modda ifade edilebilir. Plaka ve yapıştırıcının uyumlu olup tek bir yapı gibi hareket etmesi; test sonucundaki deformasyonu “kohesif kopma modu” olarak ifade edilmiştir. Bunun aksine, deformasyona maruz bırakılan tabakalar, arasındaki yapıştırıcı ile uyumlu olmayıp, tabaka ile yapıştırıcı arasında mikro boşluklar oluşturarak etkileşiyorsa; test sonucundaki deformasyonu “adhesif kopma modu” olarak değerlendirilmektedir. Tablo 4.1’de soyma testine maruz bırakılan tabakaların yapışma dayanımlarıyla beraber hasar şekilleri de verilmiştir. Şekil 4.2’de PLA ve TPU tabakalarına ait adhesif kopma modunda bir soyulma davranışı gösterilmiştir. PLA ve TPU yapılarının nispeten kötü etkileşimi, numunenin plastik deformasyona maruz bırakılmasıyla yapıştırıcıdan ayrılma davranışına sebep olmuştur.



Şekil 4. 2. TPU/PLA tabakalarının soyma testi sırasındaki görüntüleri: (a) test başlamadan önce, (b) test esnasında ve (c) test sonucunda

Malzemenin yapıştırıcıyla olan etkileşimi, malzemeyi bir arada tutan kuvvetlerden daha küçük olduğu için stres sonrası gerçekleşen soyulma yapıştırıcının kendisinden gerçekleşmiştir.



Şekil 4. 3. Suda bekletilmiş PLA/PLA tabakalarının testten sonraki görüntüsü

Malzemenin yapıştırıcıyla etkileşimi, malzemeyi bir arada tutan kuvvetlerden büyük olduğunda ise uygulanan stres sonucundaki kopma, malzemenin kendisinden gerçekleşmiştir. PLA/PLA tabakalarında gözlenen bu durum Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

4.1.2. Temas açısı yöntemi ile yüzey karakterizasyonu

PLA ve TPU filmlerinin yüzeylerinin hidrofiliği temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Kullanılan referans sıvılarında numunelerin oluşturduğu temas açısı değerleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4. 2. Gösterge sıvılarının PLA ve TPU filmleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Substrat	Temas Açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen Glikol	Su
PLA	16,0	55,0	80,0
TPU	25,0	40,0	74,5

Ölçümlerde kullanılan referans sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.3’te görülmektedir. Kullanılan test sıvılarından etilen glikol ve su polar, bromonaftalin ise apolar yapıdadır.

Tablo 4. 3. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [64]

Yüzey gerilimi	Bromonaftalin	Etilen glikol	Su
γ_L^{TOT}	44,6	48,0	72,8
γ_L^{LW}	44,6	29,0	21,8
γ_L^{AB}	0	19,0	51,0
γ_L^-	0	47,0	25,5
γ_L^+	0	1,9	25,5

Tablo 4.3’te verilen değerler ile PLA ve TPU bileşenlerine ait temas açısı değerleri Denklem (4.1) kullanılarak (Bkz. Bölüm 1.4.2.4, Denklem 1.6) substratların yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmış ve PLA ile TPU yüzeyleri için elde edilen yüzey enerjisi değerleri Tablo 4.4’te gösterilmiştir.

$$(1 + \cos \theta)\gamma_i^{TOT} = 2 [(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^- \gamma_j^+)^{1/2}] \quad (4.1)$$

PLA ve TPU filmlerinin yüzey enerji bileşenleri değerlerinden de anlaşılacağı gibi TPU’nun asit-baz komponenti daha yüksektir. Bu da yüzeyin PLA’ya kıyasla daha polar olduğunu dolayısıyla hidrofiliyesinin daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 4. 4. Malzemelerin yüzey enerjisi bileşenleri

MALZEME	Bazik Bileşen (mJ/m ²) γ_i^-	Asidik Bileşen (mJ/m ²) γ_i^+	Asit-Baz Bileşeni (mJ/m ²) γ_i^{AB}	Dispersif Bileşen (mJ/m ²) γ_i^{LW}	Toplam Yüzey Enerjisi (mJ/m ²) γ_i^{TOT}
PLA	6,54	0,02	0,78	42,89	43,67
TPU	6,71	0,43	3,41	40,52	43,93

4.2. Şekil Hafıza Özellikleri

4.2.1. PLA/TPU tabakalarında şekil sabitleme davranışının incelenmesi

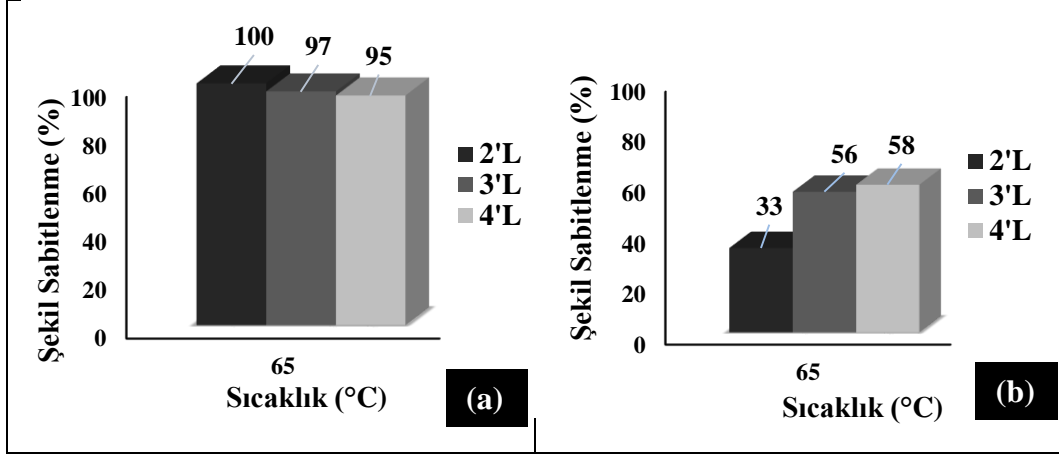
Bu çalışmada elde edilmesi amaçlanan şekil hafızalı polimerlerin geçici şekillerini ne kadar sabitleyebildiği tartışılmıştır. Tabakalı kompozitlerin programlama aşamasında depoladıkları enerjiyi şeklini geri kazanmasında kullanabilmesi kadar, bu enerji sayesinde geçici şeklini sabitleyebilmesi de oldukça önemlidir. İstenen şekilde vücut içerisine aktarılması hedeflenen polimerik yapının geçici şeklini kazandıktan sonra hemen eski haline dönmesi bu yüzden istenmez.

Üst üste getirilerek katlanan PLA/PLA, TPU/TPU ve PLA/TPU, PLA/TPU/PLA, PLA/TPU/PLA/TPU tabakalarının şekil sabitleme oranları, 65°C programlama sıcaklığında 30 saniye bekletildikten sonra tekrar oda sıcaklığına getirilmesiyle ölçülmüştür. Yüksek sıcaklıktan anlık olarak tekrar düşük sıcaklığa (oda sıcaklığı) geçiş yapıldığında, üst üste getirilerek katlanmış tabakalarda bir miktar açılma gerçekleşmiştir. Bu açılma değerleri, Bölüm 3.2.3'te bahsedilen şekil sabitlemede kullanılan Denklem (3.1) ile grafiğe aktarılmıştır. Geçici şeklin sabitlemesi aşamasında tabakalarda bulunan PLA ve TPU malzemeleri ayrı ayrı da incelenmiş ve bu aşamada şekil sabitlemede hangi bileşenin ne derecede katkı sağladığına bakılmıştır. Her bir farklı katmanlı sayıdaki yapıların geçici şekil sabitleme oranları Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.4'te PLA ve TPU tabakalarının ayrı ayrı katman sayılarındaki şekil sabitleme oranları görülmektedir. Saf PLA tabakalarına bakıldığında (Şekil 4.4.a) tabaka sayısının artmasıyla beraber şekil sabitleme oranının %100'den %95'e düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi, malzemenin kalınlığının artmasıyla beraber

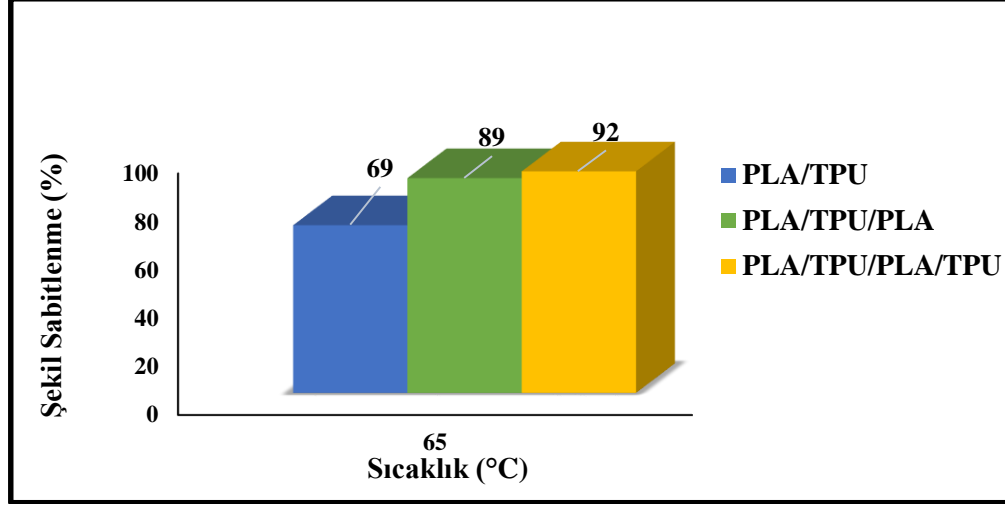
filmlerin tam olarak üst üste katlanamamasından kaynaklanmaktadır. Tam katlanamayan tabakalı yapılardaki polimer zincirleri iyi sıkıştırılmadığı için zincirler arasında yeterince enerji de depolanamamıştır. Yeterince enerji depolayamayan yapılar, ilk şeklini geri kazanacak enerjiye de sahip değildir. Bu durum bölüm 4.2.3'te bahsedilen şekil geri kazanım özelliklerini de negatif yönde etkilemiştir. Çalışılan sıcaklığın 65°C olması, (PLA'nın T_g değerine yakın bir değer) PLA yapısındaki kristalin fazların enerjisini arttırmaktadır. Böylece düzensiz yapıdaki iç içe geçmiş, birbirine dolanmış zincirlerin oluşumu artmış olacaktır. Aldığı ısıyla kristal fazlarında enerji depolayabilen PLA, şekil hafızalı sistemlerde geçici şeklin sabitlenmesini sağlayan polimer rolünü üstlenmektedir [36, 65, 66].

Saf TPU yapılarındaki şekil sabitleme oranları Şekil 4.4.b'de gösterilmiştir. TPU/TPU yapılarının 2'li,3'lü ve 4'lü varyasyonları 65°C programlama sıcaklığında 30 saniye bekletildikten sonra oda sıcaklığındaki açılma açıları kaydedilmiştir. TPU plakalarında tabaka sayısının artması şekil sabitlemede pozitif bir etki yaratmıştır. Çünkü şekil sabitleme amacıyla kullanılan buzlu su, TPU'nun yumuşak segmentinin T_g 'sinin oldukça üzerinde bir değerdir. TPU'nun T_g değeri neredeyse -40°C'dir ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda elastik bir davranış sergilemektedir [66]. Dolayısıyla bu yapıyı programlama sıcaklığının ardından buzlu suda bekletmenin şekil sabitlemesinde bir yararı olmamıştır. Bu durum her iki ortamda da oldukça elastik bir davranış sergileyen TPU plakalarını deformasyon ile şeklini sabitlemek oldukça zorlaştırmaktadır. 2 katmanlı TPU yapılarında şekil sabitleme %33 iken katman sayısının artması bu oranı %58'e kadar arttırmıştır (Şekil 4.4.b). Kalınlığı 400 mikron olan TPU tabakasına başka tabakaların eklenmesiyle beraber hem kalınlık artmış hem de yapıdaki toplam yapıştırıcı miktarı artmıştır. Yapıştırıcıyla nispeten uyumsuz olan TPU tabakaları arasındaki mikro boşluklar da artmıştır. Böylece suya maruz kalan yapıdaki mikro boşlukların arasında test süresince su nüfuz etmiştir. Katman sayısı arttıkça araya giren su miktarı da artmış, katmanlı yapılar neredeyse deforme edildiği şekilde sabit kalmıştır. Sonuç olarak katman sayısı arttıkça aradaki boşluklar artmış, dolayısıyla boşluklara hapsolan su ile beraber sabitleme oranları da artmıştır.



Şekil 4. 4. 2,3 ve 4'lü hazırlanan saf PLA (a) ve saf TPU (b) tabakalarda şekil sabitlenme oranları

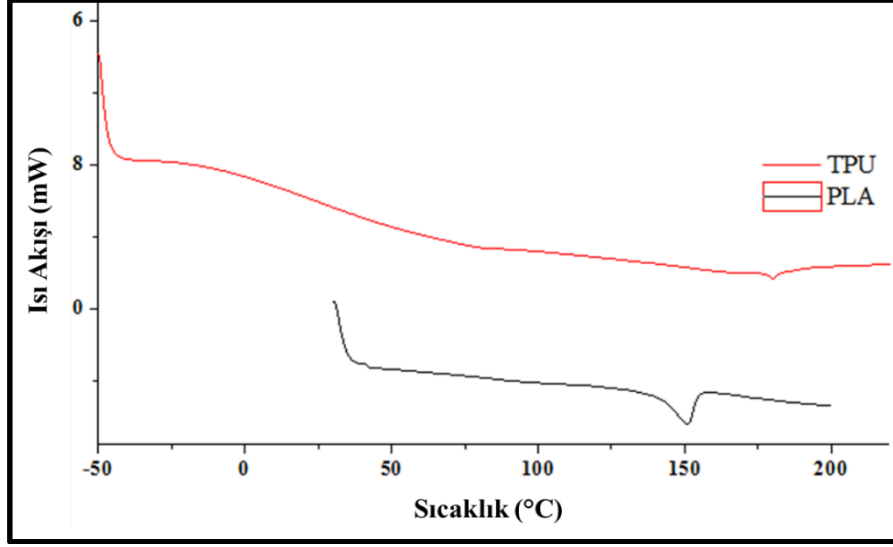
PLA ve TPU fazlarının şekil sabitlemedeki rolleri ayrı ayrı incelendikten sonra PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU tabakaları hazırlanmıştır. Aynı prosedür uygulanarak okunan açı değerleri kaydedilmiş ve geçici şekil sabitlenme oranları formülle (Denklemler 3.1) hesaplanarak grafiklendirilmiştir (Şekil 4.5). PLA/TPU tabakalarında bileşenlerin kalınlıklarının farklılığından dolayı (Bkz. Tablo 3.3. PLA/TPU kompozitlerinin miktarı) TPU'nun özellikleri daha baskındır. Bu da malzemeye TPU'dan kaynaklı elastik bir davranış sağlayıp şeklin sabitlenmesini zorlaştırmıştır. PLA/PLA yapılarının güçlü şekil sabitlenme davranışına kıyasla yapıda TPU'nun bulunması, bu değeri %69'a düşürmüştür. PLA/TPU/PLA yapılarında PLA bileşeninin miktarının artmasıyla beraber yapıdaki toplam kristal faz miktarı artmış dolayısıyla dışardan uygulanan deformasyonu büyük oranda absorblamıştır. Bu enerjiyi zincirlerinde depolayabilen yapılar %89 oranında şeklini sabitleyebilmiştir. PLA/TPU/PLA/TPU yapılarında tabaka sayısının artmasıyla olumsuz etkilenen bir şekil sabitlenme oranı beklenilse de; ağırlıkça TPU miktarının fazlalığı bunun tersini göstermiştir. Deforme edildiği haliyle sabit kalan yapılar %92 oranında bir şekil sabitlenme göstermiştir.



Şekil 4. 5. Farklı tabaka sayılarında hazırlanan PLA/TPU yapılarında şekil sabitlenme oranları

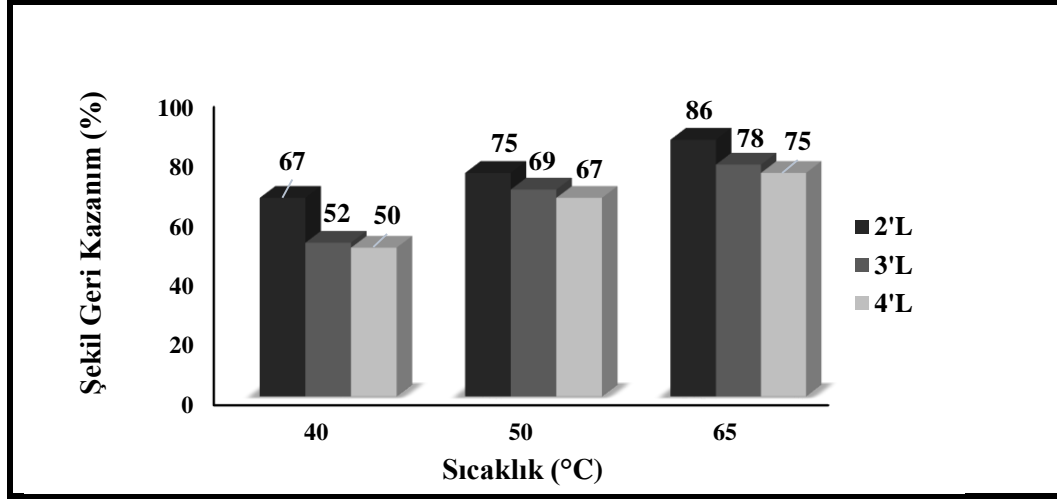
4.2.2. PLA/TPU tabakalarında şekil geri kazanımlarının incelenmesi

Tabakalı yapılara uygulanacak şekil hafıza özelliği testlerinde programlama sıcaklığına, PLA ve TPU bileşenlerine uygulanan DSC testi sonucundaki termal geçiş sıcaklıkları dikkate alınarak karar verilmiştir (Şekil 4.6). TPU'nun sahip olduğu çok segmentli yapısı geniş aralıklarda termal geçişler sergilemiştir. TPU'nun sahip olduğu camsı geçiş sıcaklığı hakkında ise bize net bilgi vermemektedir. Vücut içerisinde kullanımı amaçlanan tabakalı kompozitlerin programlama sıcaklığı, TPU'nun çok düşük sıcaklıktaki camsı geçişi göz önüne alınmayıp PLA'nın camsı geçiş sıcaklığına yakın bir değer belirlenmiştir. Yapılan literatür taramasında da genellikle çalışılan değer 65°C olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil hafıza deneyleri vücut içerisinde kullanımı amaçlandığından; vücut sıcaklığına (37°C) yakın, 40°C ve 50°C'de de test edilmiştir. Plakalı yapıları incelemeden önce her bir fazın farklı sıcaklık ve katman sayılarına göre sahip olduğu şekil geri kazanım performansını anlamak amacıyla PLA ve TPU tabakaları ayrı ayrı test edilmiştir. Saf PLA tabakaları 2, 3 ve 4 katmanlı olarak hazırlanmıştır. 65°C programlama sıcaklığına tabi tutulduktan sonra 40°C, 50°C ve tekrar 65°C'deki suya sokularak şekil hafıza davranışları ayrı ayrı test edilmiştir. Üst üste katlanan yapılarda sıcaklığın etkisiyle "V" şeklinde bir açılma gözlenmektedir. Bu açılma miktarı dereceli kağıt yardımıyla ölçülmüş ve Bölüm 3.2.3'te bahsedilen şekil geri kazanımda kullanılan Denklem (3.2) ile şekil geri kazanım oranları hesaplanmıştır.



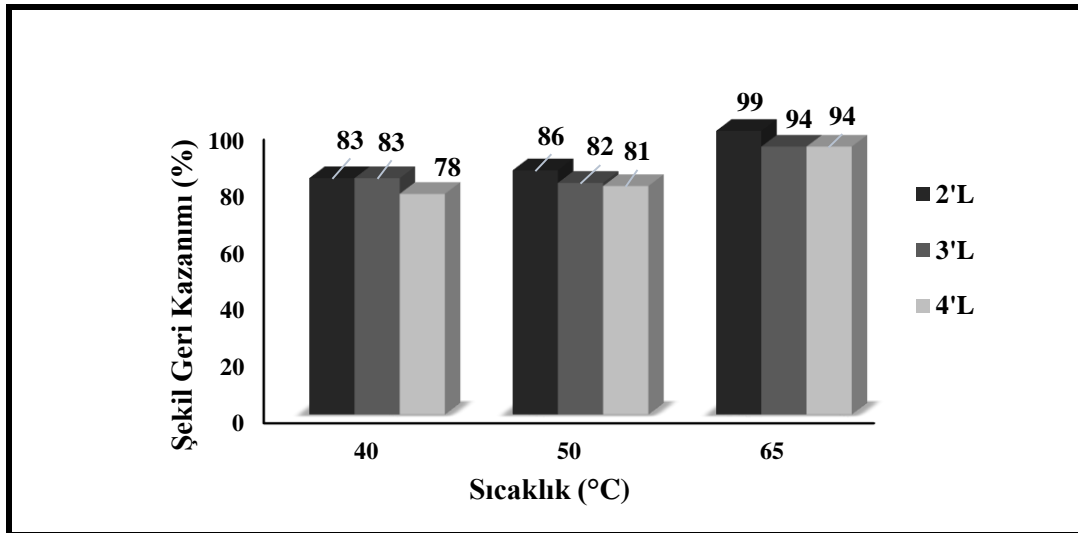
Şekil 4. 6. Saf PLA ve TPU'nun DSC termogramları

Sonuçlar Şekil 4.7'deki gibi grafiklendirilmiştir. Sıcaklık değerinin artması, tabaka sayısına bağlı olmaksızın, şekil geri kazanım oranlarının artmasını sağlamıştır. Bunun sebebi sıcaklığın, programlama sıcaklığına yani PLA fazının T_g değerine yaklaşmasıdır. Geçici şeklin sabitlendiği sırada, PLA'nın kristal fazlarında enerji depolanır. Bu depolanan enerji, sıcaklık tekrar T_g değerinin üzerine çıktığında şeklin orijinal haline dönmesini sağlamıştır. Ancak tabaka sayısının artması şekil sabitlemelerini olumsuz etkilediğinden (Bkz. Bölüm 4, Şekil 4.4.a) depolanan enerjinin de azalmasına neden olmuştur. Bu da şekil geri kazanımlarını olumsuz yönde etkilemiştir. 65°C sıcaklıkta, iki katmanlı olan yapıda %86 oranında şekil geri kazanım davranışı gözlenirken; tabaka sayısının dörde çıkması, negatif bir etki yaratıp bu değeri %75'e düşürmüştür. Saf TPU tabakaları 2, 3 ve 4'lü katmanlar halinde hazırlanıp 65°C sıcaklıkta programlama aşamasına tabi tutulmuştur. Ardından 40°C, 50°C ve tekrar 65°C'deki sıcak suda şekil geri kazanım davranışları incelenmiştir. Geri kazanımda gösterdiği açılma oranları aynı prosedür uygulanarak hesaplanmış ve Şekil 4.8'de grafiklendirilmiştir. TPU yapıları düşük sıcaklıklarda dahi oldukça yüksek şekil geri kazanım performansı sergilemiştir. Bunun sebebi, testlerin TPU'daki yumuşak segmentlerine ait T_g değerinin çok üzerinde gerçekleştirilmesidir. Saf TPU sadece 40°C, 50°C veya 65°C sıcaklıklarda değil 30-100°C arasındaki tüm sıcaklıklarda bile oldukça yüksek şekil geri kazanım sergileyebilme potansiyeline sahiptir [66].



Şekil 4. 7. 2, 3 ve 4'lü hazırlanan Saf PLA tabakalarının farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanım oranları

Tabaka sayısına bağlı olmaksızın sıcaklığın artması, zaten elastik bir davranış sergileyen TPU plakalarına daha da hareket kazandırmıştır. Şekil geri kazanımlarına da pozitif yönde bir etki yaratmıştır. Ayrıca TPU'nun bulundurduğu sert segmentleri fiziksel çapraz bağ gibi davranarak enerji depolanmasını sağlayarak elastik davranışının oluşmasını sağlamıştır [60]. Böylece TPU sahip olduğu elastik yapısıyla, şeklin geri kazanılmasından sorumlu bileşen rolünü üstlendiği düşünülebilir.



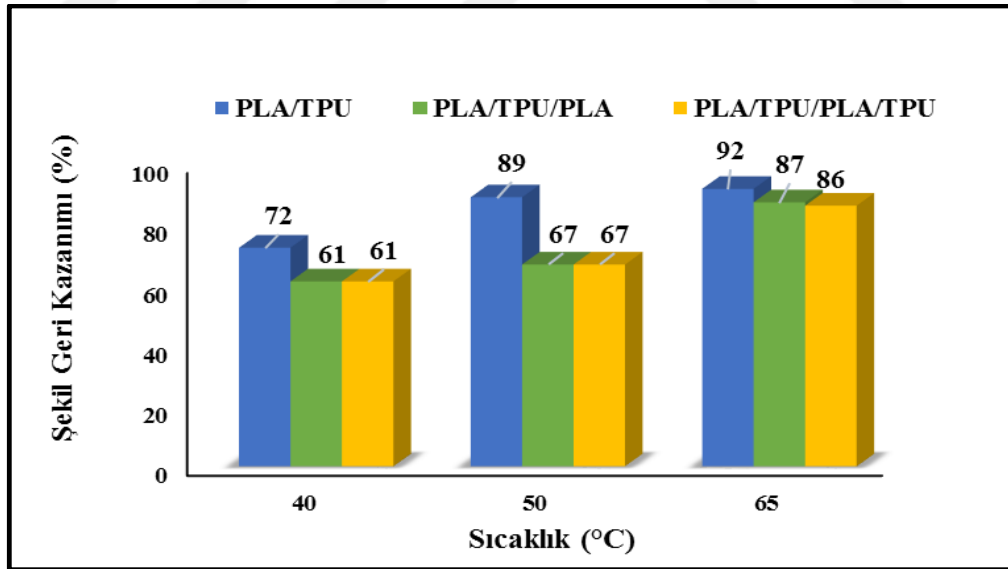
Şekil 4. 8. 2,3 ve 4'lü hazırlanan Saf TPU tabakalarında farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanım oranları

Her iki polimerin, şekil hafızasında nasıl rol oynadığı inceledikten sonra PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU tabakalı kompozitler hazırlanmış ve farklı

sıcaklık değerlerindeki suya sokularak şekil geri kazanım davranışları incelenmiştir. Katmanlı yapıların, orijinal şekline geri dönme kapasiteleri, “V” şeklinin açılma açıları ölçülerek hesaplanmıştır. Dereceli kâğıt yardımıyla ölçülüp şekil geri kazanım denklemiyle (Bkz. Bölüm 3.2.3, Denklem 3.2) hesaplanıp, grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.9). PLA/TPU tabakalarına ait farklı katman sayısı ve farklı sıcaklıklarda geri kazanım oranları gösterilmiştir. Önceki sonuçlardan da elde edilen bilgiler doğrultusunda sıcaklığın artması, katman sayısına bağlı olmaksızın, pozitif bir etki yaratıp şekil geri kazanımlarının artmasını sağlamıştır. Sıcaklık 40°C’den 65°C’ye geldiğinde (PLA’nın T_g değerinin üzerine çıktığında) PLA’da bulunan kristal fazlar katı halden daha hareketli bir hale geçmiştir. PLA zincirlerinde geçici şekil sabitlendiği esnada depolanan enerji, sıcaklık artışı ile düzensiz zincirler arasında serbest kalır. Bu da şeklin orijinal haline geri dönmesini sağlamıştır. Aynı zamanda TPU’nun depoladığı elastik enerji de orijinal şeklin kazanılmasına katkı sağlamıştır.

Tabaka sayısının artması, yapıdaki bileşen miktarlarının farklı ağırlıkta olmasından kaynaklı farklı etkiler yaratmaktadır (Bkz. Tablo 3.3. PLA/TPU kompozitlerinin miktarı). 2 tabakalı hazırlanan PLA/TPU örneklerinde TPU filmi daha kalındır yani ağırlıkça daha fazla TPU içermektedir. TPU özelliklerinin daha baskın olmasından kaynaklı malzeme daha elastik bir davranış sergileyip, %92 oranında yüksek şekil geri kazanım göstermiştir. 3 tabakalı PLA/TPU/PLA yapılarına bakıldığında ağırlık olarak neredeyse birbirine eşit miktarlarda bileşen içerdiğinden, 50/50 oranlarındaki PLA/TPU karışımı gibi davranış sergilemektedir. Kalınlığın artmasına rağmen nispeten iyi şekil geri kazanım gösterip %87 oranında orijinal şekline geri dönmüştür. PLA oranının yüksek olması şekil sabitlenmesinden sorumlu kristal fazların da yüksek olması anlamına gelmektedir. Kristal fazlarda depolanacak enerji şekil geri kazanım performansını doğrudan etkileyen anahtar fazdır [16]. Bu yüzden şekil geri kazanımdan sorumlu bileşen ne kadar TPU olarak gözüксе de, PLA fazının varlığı ve miktarı da oldukça önemlidir. Ayrıca PLA oranının azalması ile şekil geri kazanım oranının da düştüğü diğer gruplar tarafından da belirtilmiştir [67, 68]. Malzemeye bir tabaka daha TPU eklenmesiyle, 4 tabakalı PLA/TPU/PLA/TPU kompozitleri elde edilmiştir. Katmanlı yapının kalınlığı ile beraber elastikliği sağlayan TPU fazı miktarı da artmıştır. TPU oranının

artması aynı zamanda şekil geri kazanım sıcaklık aralığını da arttırdığı bilinmektedir [16]. Diğer sıcaklık değerleri (40°C ve 50°C), programlama sıcaklığı olmasa dahi TPU'nun yumuşak segmentlerinin camsı geçiş sıcaklığının oldukça üzerindedir. Dolayısıyla bu sıcaklık değerlerinde TPU'daki yumuşak segmentler aktiftir. TPU yoğunluğunun fazla olduğu tabakalarda, daha düşük sıcaklıklarda bile %60'ın üzerinde şekil geri kazanım sağlamasının sebebi de budur. Beklenildiği gibi sıcaklığın artması bu değerleri %61'den %86'ya kadar çıkarmıştır (Şekil 4.9). Tabaka sayısının artmasıyla şekil geri kazanımlarında, kalınlıkla orantılı olarak bir düşüş beklenirken; ağırlıkça TPU'nun fazlalığı yapının tamamının elastik davranmasını sağlamıştır. Böylece ortalamanın üzerinde bir şekil geri kazanım devam etmiştir. TPU yapısındaki sert segmentler fiziksel çapraz bağlar gibi davranmaktadır, böylece enerji depolayabilir. Depolanan enerji yumuşak segmentlerin esnekliği sayesinde şekil geri kazanımda kullanılmak üzere aktarılmaktadır [10]. Çalışmalarda da TPU oranının arttırılması, şekil geri kazanım oranlarını arttırdığına rastlanmaktadır, bu da elde edilen sonuçları desteklemektedir [65].



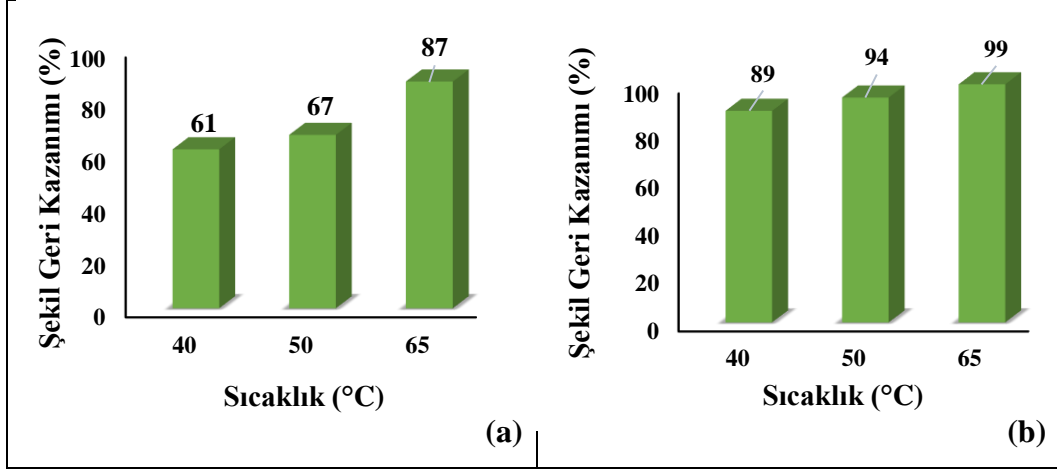
Şekil 4. 9. PLA/TPU tabakalarında farklı katman sayıları ve sıcaklıklarda geri kazanım oranları

Ayrıca, programlama aşamasından sonra uygulanan deformasyon sırasında TPU'nun, PLA /TPU karışımlarının kırılmasını önleyen sertleştirici bir ajan olarak hareket ettiğini; bu nedenle geçici şeklin korunmasından da sorumlu olduğu düşünülmektedir. Deformasyon ile biriken iç stres (geri kazanım kuvveti/ restoring

force) yapıda saklanmaktadır [68]. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında, deforme olan parçalar bu stresi serbest bırakarak orijinal şeklini yeniden kazandığı görülmüştür.

Elde edilen bilgiler ve bulunan sonuçlardan yola çıkılarak en ideal şekil hafızalı kompozit kombinasyonu araştırılmıştır. Fazla kalınlığın şekil sabitlemedeki olumsuz etkileri, PLA fazının şekil sabitlenmesindeki rolü ve TPU fazının şekil geri kazanımda sağladığı elastikliğin önemi göz önüne alınarak PLA/TPU/PLA örneklerine alternatif olarak TPU/PLA/TPU plakaları hazırlanmıştır. Bu yapıların dış katmanında bulunan TPU filmleri sayesinde daha etkili şekil geri kazanım sağlayacağı ve nispeten daha az kalın olmasından dolayı daha etkili şeklini sabitleyebileceği öngörüsünü yaratmaktadır.

Elde edilen TPU/PLA/TPU varyasyonundaki yapı ile PLA/TPU/PLA yapılarının şekil geri kazanım oranları incelenmiştir (Şekil 4.10). Bu iki farklı yapının geri kazanım oranları karşılaştırıldığında beklenildiği gibi daha iyi oranlar elde edilmiştir. Şekil 4.10.a'da gösterildiği gibi PLA/TPU/PLA tabakalarında 65°C'de ulaşılan maksimum şekil geri kazanım oranı ancak %87'ye ulaşabilmiştir. Fakat diğer varyasyondaki kompozitteki (TPU/PLA/TPU) şekil geri kazanım oranı düşük sıcaklıkta bile daha bu değerden üstün performans sergileyerek %89'dan %100'e ulaşmıştır (Şekil 4.10.b). Bunun sebebi dış kısımlarında TPU olacak şekilde düzenlenen tabakalı örneğin TPU oranının artmasıdır. Böylece geniş sıcaklık aralıklarında bile elastik bir davranış sergileyerek yapıya şekil geri kazandırmada pozitif etki yaratmıştır. Elde edilen bu sonuç hem uygulanabilir bir tabaka sayısı sunmakta hem de çalışılan sıcaklık değerleri için oldukça etkili performans sergilemektedir.



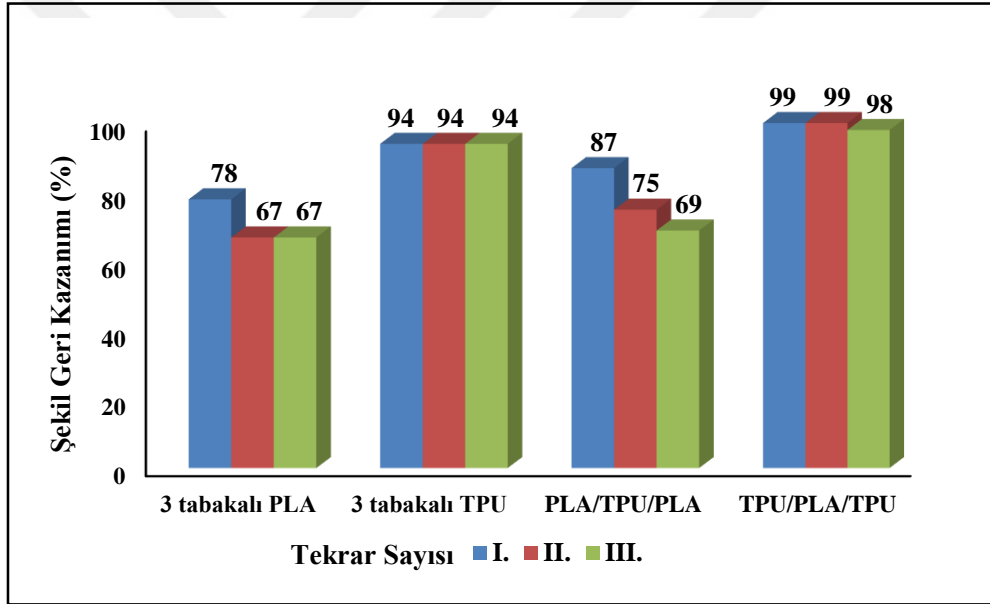
Şekil 4. 10. PLA/TPU/PLA (a) ve TPU/PLA/TPU (b) tabakalarının farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanımları

4.2.3. PLA/TPU şekil hafıza davranışında tekrar edilebilirliğinin incelenmesi

Bu kısımda tabakaların şekil hafıza özelliklerinin birden fazla programlama aşamasına maruz kalıp suyla temasından ve deformasyondan etkilenip etkilenmediği incelenmiştir. Daha önce yapılan şekil hafıza testlerinde nispeten daha ideal oranlara sahip 3 tabakalı PLA/TPU/PLA ve TPU/PLA/TPU yapıları gözlemlenmişti. Ve tüm tabakaların maksimum şekil geri kazanım özelliği gösterdiği sıcaklık 65°C olarak ölçülmüştü. Bu sonuçlardan yola çıkarak PLA, TPU ve PLA/TPU tabakalarının 3 katmanlı varyasyonları alınıp 65°C sıcaklıkta programlanmıştır. Üst üste katlanan yapılar, buzlu suda sabitlendikten sonra yeniden 65°C'deki suda bekletilmiştir. “V” şeklinde açılma gösteren yapıların şekil geri kazanımları dereceli kağıt yardımıyla ölçülmüş ve şekil geri kazanım oranları (Bkz. Bölüm 3.2.3, Denklem 3.2 kullanılarak) kaydedilmiştir. Bu aşama her bir numune için 3'er kez tekrar edilmiştir. Tabakalı yapıların art arda programlama aşamasında sıcak suya maruz kalması, dışardan uygulanan deformasyonla şeklinin sabitlenmesi ve yeniden 65°C'deki suya bırakılması katmanlı yapıların bileşenlerini olumsuz etkilemiştir. Uygulanan tekrar sayısı arttıkça PLA ve TPU'nun deformasyon ve sıcak su karşısında bozulan yapıları şekil hafıza davranışındaki özelliklerini sergilemesini kısıtlamıştır. Şekil 4.11'de gösterilen saf PLA, saf TPU, PLA/TPU/PLA ve TPU/PLA/TPU yapılarının 65°C sıcaklıkta yapılan şekil hafıza testleri tekrar sayısına göre incelenip grafiklendirilmiştir.

Şekil sabitlemesinde etkili olan PLA yapıları 3 tabakalı olarak incelendiğinde tekrar sayısının artmasıyla, deformasyona ve sıcak suya maruz kalıp, yapısındaki ester bağlarının da suyla etkileşiminden olumsuz etkilenerek şekil geri kazanımı %78'den %67'ye düşmüştür.

Şekil geri kazanımda oldukça yüksek oranda performans sergileyen TPU, programlama aşamasındaki test tekrarlarından etkilenmemiştir. Tüm tekrarlar sonucu %94 oranında sabit şekil geri kazanım davranışı sergilemiştir. Bunun sebebi yumuşak ve elastik bir yapıya sahip olmasıdır. TPU geçici şekil sabitleme aşamasında uygulanan deformasyondan, o sıcaklık aralığında kırılğan olmadığı için, deformasyon kuvvetini hemen iletmesi sayesinde etkilenmemiştir. Su ile etkileşimi de herhangi bir etki yaratmamıştır.



Şekil 4. 11. Plakaların şekil geri kazanım oranlarına tekrar sayısının etkisi

TPU oranının artırılmasıyla daha yüksek şekil geri kazanım oranları elde edilebileceği bir önceki bölümde belirtilmişti. Bileşen oranlarının birbirine yakın olduğu PLA/TPU/PLA tabakaları ilk testin ardından %87 oranında şeklini hatırlayıp orijinal formuna dönmüştür. Ancak yapının dış katmanlarını saran fazlaca PLA miktarı, sürekli uygulanan sıcak su ve deformasyondan olumsuz etkilenmesine yol açmıştır. Bu da tekrarlanan test tekrarı arttıkça şekil geri kazanım oranını sırasıyla %75 ve %69'a düşürmüştür. Alternatif olarak hazırlanan TPU/PLA/TPU tabakalarında ise, suya karşı daha hassas olan PLA filminin iç

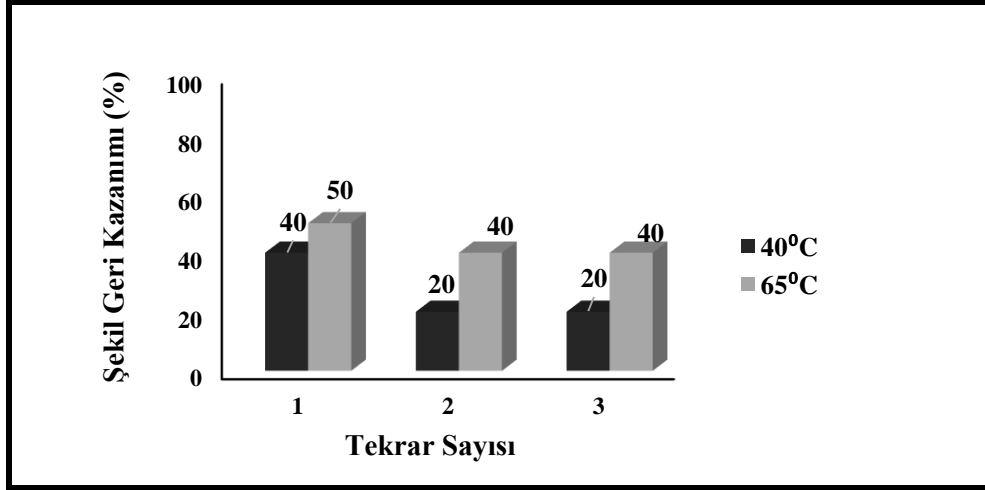
tarafa yerleştirilmesi, katmanlı yapının uygulanan tekrar sayısından minimum düzeyde etkilenmesini sağlamıştır. Aynı zamanda TPU miktarının fazlalığından dolayı %100 şekil geri kazanım özelliği göstermiştir. 2. Tekrarda bu oran değişmemiş ancak son tekrarda suyun ve deformasyonun etkisiyle yine de küçük bir azalma gözlenmiştir.

4.2.4 PLA/TPU tabakalarının yük altında şekil geri kazanımlarının incelenmesi

Oluşturulan tabakaların şekil hafıza özellikleri belirli yükler altında da incelenmiş ve sonuçları gösterilmiştir.

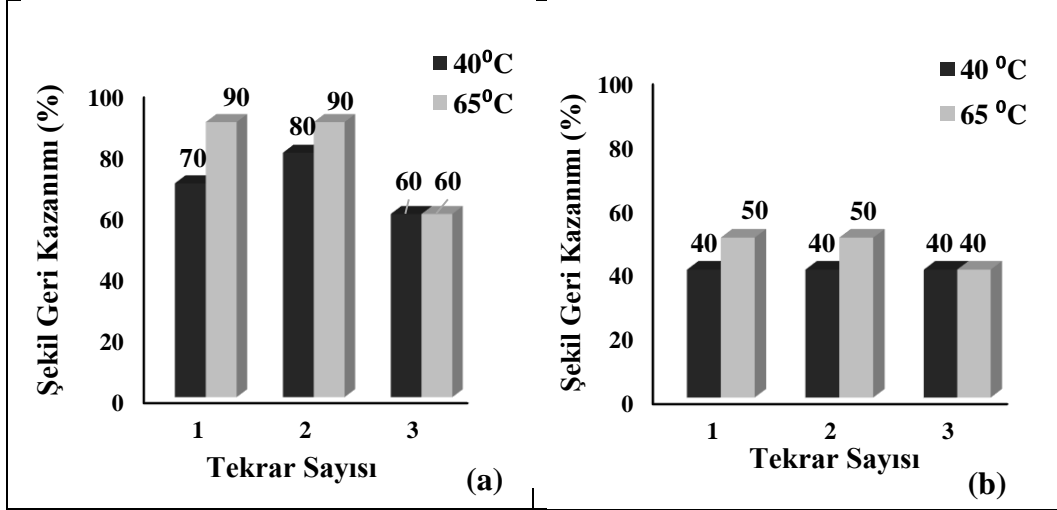
Programlama sıcaklığı sabit tutulmuş ve örnekler 65°C’de 30 saniye bekletildikten sonra şekil sabitleme prosedürü uygulanıp tekrar buzlu suya bırakılmıştır. Daha sonra şekil hafıza deneyleri sadece 40°C ve 65°C’de gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için aynı test aşaması 3 kez tekrarlanmıştır. Tabakalı yapıların kapasitelerine göre farklı gramlarda taşıyabileceği yük miktarları belirlendikten sonra şekil geri kazanım oranları hesaplanmıştır.

2 tabakalı PLA/TPU tabakalarının ince olmasından dolayı ilk şekil geri kazanım denemeleri 2 gram ağırlık asılarak incelenmiştir. Şekil 4.12’de gösterildiği gibi, PLA/TPU örneği bu yükü taşıyabilmiş ve en iyi şekil geri kazanım oranını beklenildiği gibi programlama sıcaklığı olan 65°C’de sergilemiştir. Şekil hafıza testinin ilk tekrarında %50 şekil geri kazanım gösterirken tekrar sayısı arttıkça malzemenin hem su ile etkileşiminden hem de üst üste uygulanan deformasyondan dolayı şekil geri kazanımı oranı %40’a düşmüştür. 65°C’de gözlenen bu oranlar, daha düşük sıcaklıkta (40°C) PLA zincirleri yeterince enerji depolayacak T_g değeri üzerinde olmadığı için %40’dan %20’ye kadar düşmektedir. 2 tabakalı yapıların 2 gram üzerinde yük altında istenen özellikleri sergileyemediği için farklı ağırlık altında test edilmemiştir.



Şekil 4. 12. PLA/TPU tabakalarının 2 gram yük altında şekil geri kazanımı

3 tabakalı yapılar için daha önceki sonuçlarda en iyi şekil geri kazanım özelliği gösteren alternatif TPU/PLA/TPU tabakaları ele alınmıştır. 2 farklı yük altında deneme yapılmış ve maksimum taşıyabileceği ağırlık bulunduktan sonra şekil geri kazanım özellikleri üzerinde inceleme yapılmıştır. 2 tabakalı yapılara uygulanan ağırlıktan yola çıkarak 3 tabakalı örneklere ilk önce 3,5 gram yük asılmış ve şekil hafıza testi için gerekli aşamalardan geçirilmiştir. Beklenildiği gibi yüksek sıcaklıkta (65°C) çok iyi şekil geri kazanım performansı sergilemiştir (Şekil 4.13.a). Testlerin tekrar sayısı arttığında şekil geri kazanım oranlarında beklenildiği gibi deformasyona bağlı olarak %90'dan %60'a düşmektedir. Daha düşük sıcaklıkta (40°C'de) bile ortalama şekil geri kazanım performansının üzerine çıkmıştır. Bu sebepten dolayı tabakaya asılan yükün ağırlığı arttırılmış ve testler 7 gram altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13.b'de verildiği gibi iki farklı sıcaklıkta şekil geri kazanımları incelenmiştir. Beklenildiği gibi yüksek sıcaklık değerinde hem PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının üzerinde olduğu hem de elastik yapıda bulunan TPU'nun yumuşak segmentlerinin daha da elastik hale geçmesinden malzemede şekil geri kazanım %50'ye ulaşmıştır. Yapıda bulunan PLA'nın kristal fazları sıcaklık T_g değerinin üzerine çıktığı anda, şekil sabitlenirken depoladığı enerjiyi; yükü kaldırma işine çevirmiştir. Tekrar sayısına bağlı olarak bu oran azalsa da çok fazla düşüş olmamasının sebebi suyla etkileşimden en çok zarar gören yapı olan PLA'nın iki TPU tabakası arasında kalmasıdır. Suyla temas eden PLA yüzey alanı azaldığından yapısındaki ester bağlar olumsuz etkilenmemiştir.

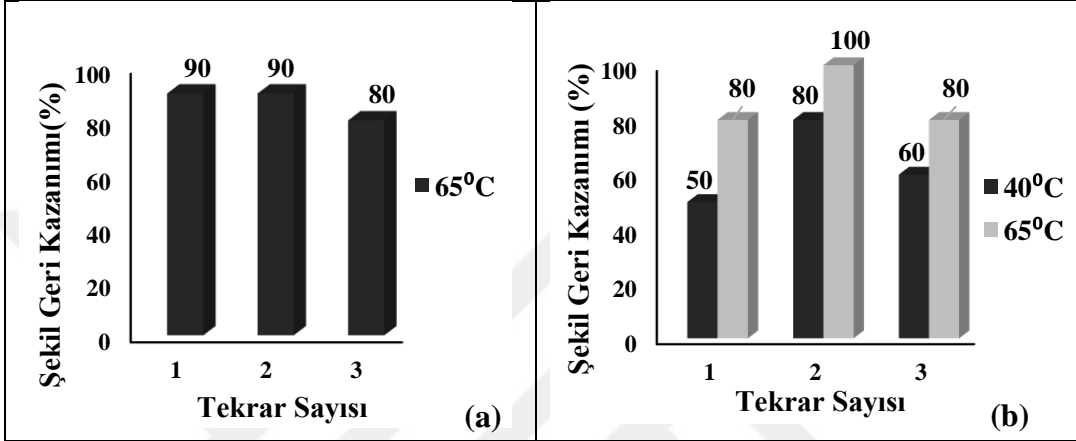


Şekil 4. 13. TPU/PLA/TPU tabakalarının (a) 3,5 gram (b) 7 gram yük altında şekil geri kazanımı

Tabaka sayısı- yük korelasyonunu izleyerek 4 tabakalı PLA/TPU/PLA/TPU yapılarında ilk denemeler yaklaşık olarak 5 gramda denenmiştir. Daha önceki denemelerde düşük sıcaklıkta verimli sonuç alınamadığından bu denemeler yalnızca 65°C’de uygulanmıştır. Şekil 4.14.a’da görüldüğü üzere %90 oranında şekil geri kazanım sağlanmıştır. Bu da testlerin tekrar düşük bir sıcaklıkta yapılma gerekliliğini ortadan kaldırmıştır.

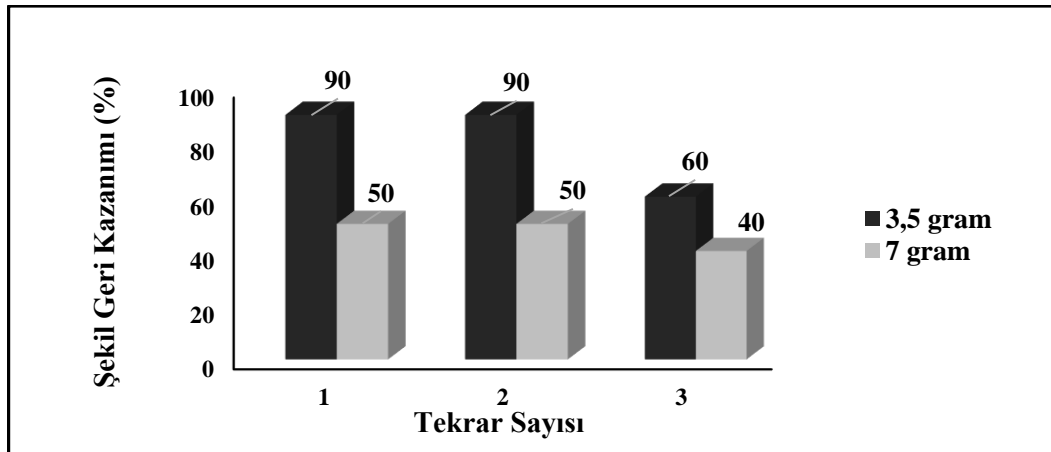
Plakaların taşıyabileceği maksimum yük miktarı kapasitesini bulmak amacıyla ağırlık 5 gramdan 8 grama arttırılmıştır ve hem 40°C’de hem de 65°C’de şekil hafıza testleri uygulanmıştır (Şekil 4.14.b). Sıcaklık artışı beklenildiği gibi pozitif bir etki yaratmıştır. Malzemede depolanan enerjinin büyük çoğunluğu, yükün kaldırılmasını sağlamış ve dolayısıyla da şekil geri kazanımlarını arttırmıştır. Ancak tekrar sayısı arttıkça artan deformasyona bağlı olarak şekil geri kazanım oranlarının düşmesi beklenirken, diğer yapılardan farklı olarak PLA/TPU/PLA/TPU örneklerinde önce artış daha sonra bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi yapıda miktarca fazla bulunan PLA’nın uygulanan sürekli tekrarların ardından suyu emmiş olabileceğidir. Sıcak suda bekletilmiş, su emmiş olan bu yapı, geçici şekil sabitleme prosesinde tekrar buzlu suya atıldığında, malzeme büzülürken emilmiş olan su molekülleri de zincirlerin arasına hapsolmektedir. Bu durum da katmanlı yapıya bir plastikleştirici etkisi yaratmıştır. Plastikleştirilmiş olan polimer zincirleri, ilk tekrardan sonra geri dönüş kuvveti yaratan gerginliğe hemen ulaşamamıştır. Aynı zamanda literatürden ulaşılan bilgilere göre de, önceki

geri kazanım testinden kalan enerji birikimlerinin de sonraki tekrarda kendilerini göstermesi ile açıklanabilmektedir. Literatürde D'hollander ve arkadaşları, tekrarlanan test sayısının artışı ile şekil geri kazanımının arttığını vurgulamışlardır [69]. Ancak bu plakalara uygulanan kalıcı hasarların üçüncü tekrar süresince şekil hafıza özelliklerini olumsuz etkilediği ve son tekrarda deformasyon etkisinden yeniden bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

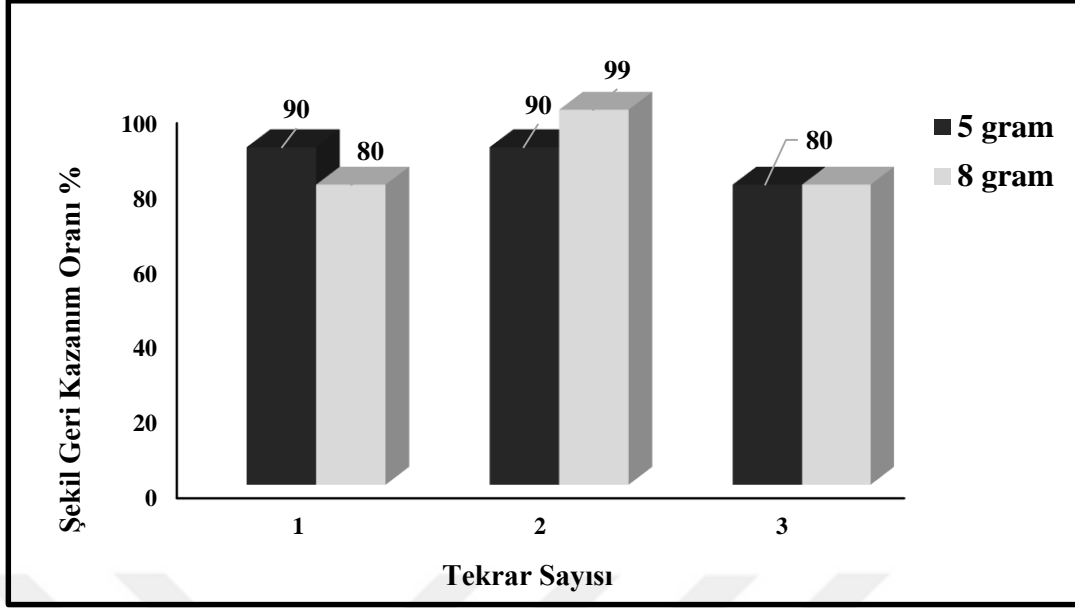


Şekil 4. 14. PLA/TPU/PLA/TPU tabakalarının yük altında şekil geri kazanımları: (a) 5 gram, (b) 8 gram

Yapılan tüm şekil hafıza deneylerinden edinilen bilgiye göre sıcaklığın artırılması özellikleri pozitif etkilemiş ve yük taşıma kapasitelerini, dolayısıyla da şekil geri kazanımlarını arttırmıştır. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da hazırlanan tabakalı yapıların 65°C'deki şekil geri kazanım oranları özetlenmiştir.



Şekil 4. 15. TPU/PLA/TPU plakalarında 65°C'de farklı yük miktarlarının şekil geri kazanımları



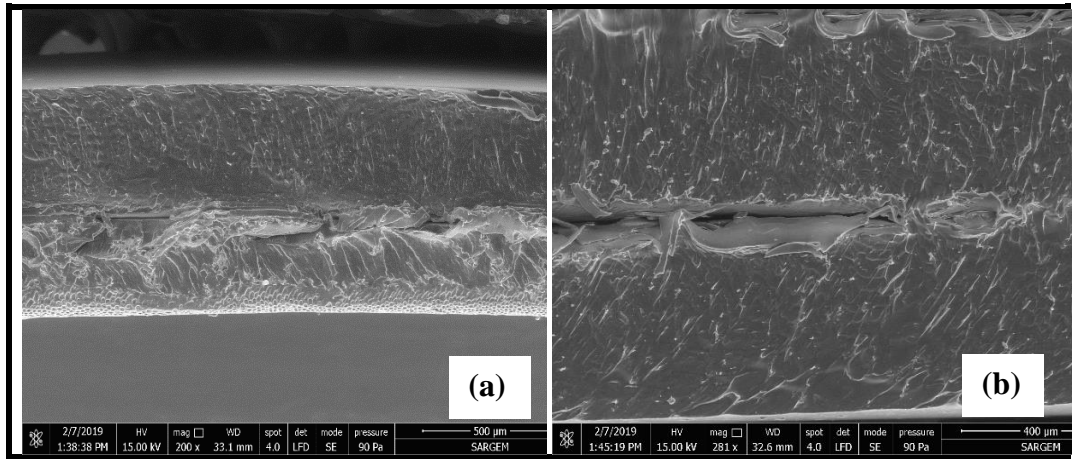
Şekil 4. 16. PLA/TPU/PLA/TPU plakalarında 65°C'de farklı yük miktarlarının şekil geri kazanımları

4.3. Morfolojik Özellikler

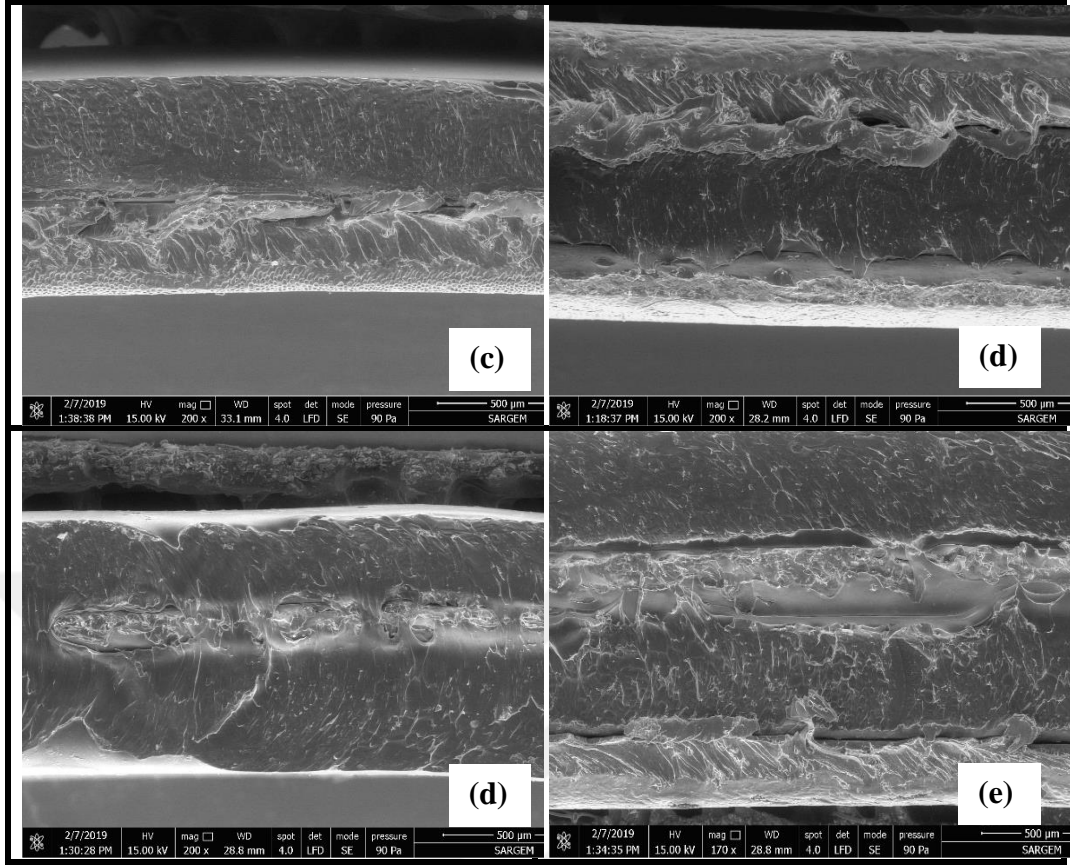
Yapıların morfolojik özelliklerinin incelenmesi için hem PLA/TPU tabakalarından ve soyma testinden sonra yapıştırıcı ile PLA ve TPU tabakalarının ayrılma yüzeylerinden ayrı ayrı kesitler alınmıştır. Tabakalar arası etkileşimine ve yapıştırıcı ile olan uyumuna SEM cihazı ile bakılmıştır. PLA/PLA, TPU/TPU ve iki, üç ve dört katmanlı hazırlanan PLA/TPU tabakaları, 200x büyütme oranında incelenmiştir.

PLA tabakalarının TPU tabakalarına kıyasla daha hidrofobik olması; yine hidrofobik bir davranış sergileyen yapıştırıcı ile de etkileşimini kolaylaştırmış ve iyi bir uyumla PLA/PLA tabakalarının birleşmesini sağlamıştır. (Şekil 4.17.a) PLA fazının yapıştırıcıyla tamamen birleşmesi PLA'nın kendi özelliklerini kısıtlayabileceğinden bu uyumun yeteri miktarda olması oldukça önemlidir. Yüzeyler arası herhangi bir ayrılma olmadığı gözlemlenmiştir. TPU/TPU tabakalarında yüzey hidrofilikliğinden kaynaklı, yapıştırıcıya yeterince tutunamayan plakaların yapıştırıcıyla temas eden yerlerinde bölgesel ayrılmalar gözlemlenmiştir. (Şekil 4.17.b) PLA/TPU tabakalı yapıların görüntülerinde katmanlar arası kalınlık farkının neredeyse iki katı olduğu rahatlıkla görülmektedir. Ancak TPU'nun yapıştırıcı ile uyumsuzluğundan dolayı yine plakalar arası

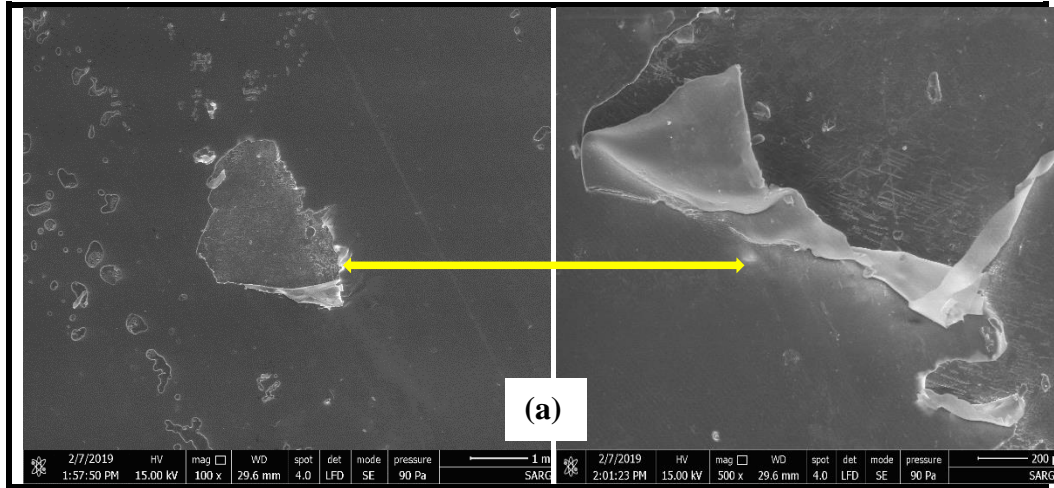
ayrılmalar gözlemlenmiştir. (Şekil 4.17. c ,d, e ve f). İkinci kısımda şekil hafıza özellikleri incelenmek istenen tabakalı yapıların testleri su içerisinde yapıldığından, tabakalar arası kullanılan yapıştırıcının tabakalar ile uyumunu, suyla etkileşimi sonrasında da incelemek amacıyla soyma testine tabi tutulan PLA/PLA ve TPU/TPU plakalarına bakılmıştır. Tabakaların kopan parçalarının yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri 500x büyütme altında incelenmiştir (Şekil 4.18). Tabakaların PLA kısmının kopma yüzeylerine bakıldığında (Şekil 4.18.a) kullanılan yapıştırıcının PLA ile hidrofobik uyumundan dolayı çok iyi yapışma göstermiştir. Soyma testi sonuçlarının da desteklediği gibi PLA'nın yapıştırıcı ile olan etkileşim kuvveti, malzemenin kendisinden daha büyüktür ve bu da PLA tabakalarında soyulmanın kohesif modda gerçekleşmesine yol açar. SEM görüntülerinde de bu modda soyulup malzemeden kopan parçaların tabakaların yüzeyinde malzemeye ait parçaların yırtılmış kalıntılara rastlanmıştır. TPU/TPU katmanlarının kopan yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 4.18.b) ise yapıştırıcı ile PLA'ya kıyasla uyumlu olmayan TPU plakaları soyma testinde belirli gerilmeye maruz kaldıktan sonra yapıştırıcıdan rahatlıkla sıyrılmıştır. Adhesif kopma davranışı sergileyen TPU yüzeyinde yapıştırıcıya ait kalıntılara rastlanmıştır.



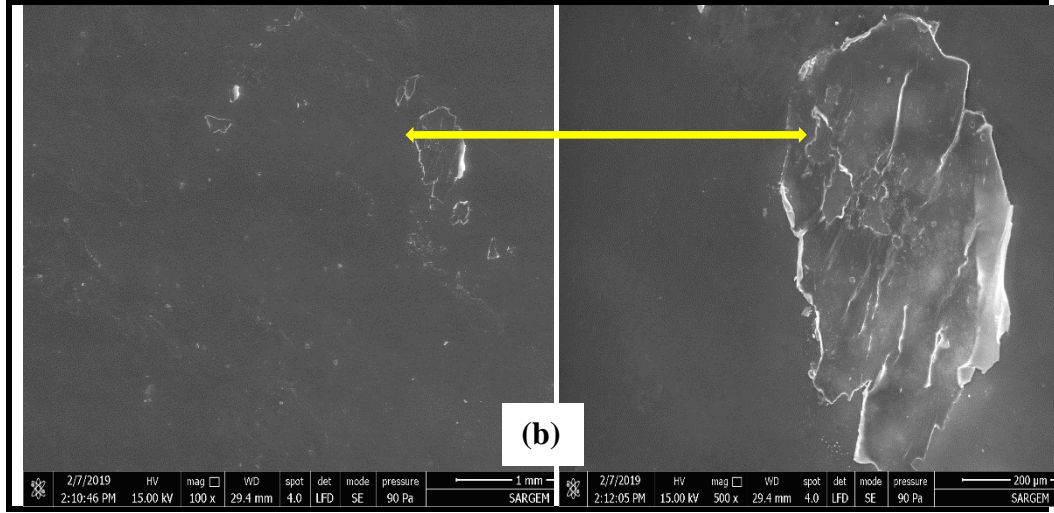
Şekil 4. 17. 200x büyütme altındaki PLA/PLA (a), TPU/TPU (b), PLA/TPU (c), PLA/TPU/PLA (d), TPU/PLA/TPU (e) ve PLA/TPU/PLA/TPU (f) tabakalarının SEM görüntüleri



Şekil 4. 17. (Devam) 200x büyütme altındaki PLA/PLA (a), TPU/TPU (b), PLA/TPU (c), PLA/TPU/PLA (d), TPU/PLA/TPU (e) ve PLA/TPU/PLA/TPU (f) tabakalarının SEM görüntüleri



Şekil 4. 18. PLA/PLA (a) ve TPU/TPU (b) tabakalarının kopan yüzeylerinden alınan 500x büyütmedeki SEM görüntüleri

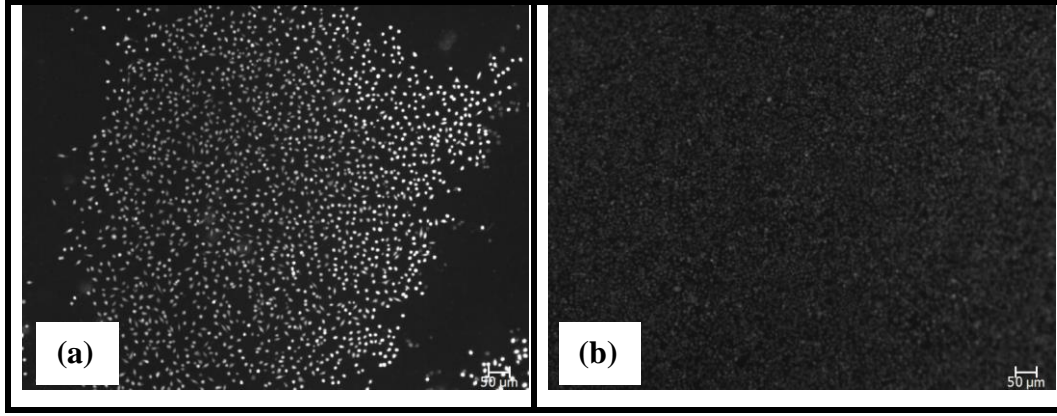


Şekil 4. 18. (Devam) PLA/PLA (a) ve TPU/TPU (b) tabakalarının kopan yüzeylerinden alınan 500x büyütmedeki SEM görüntüleri

4.4. Biyouyumluluk

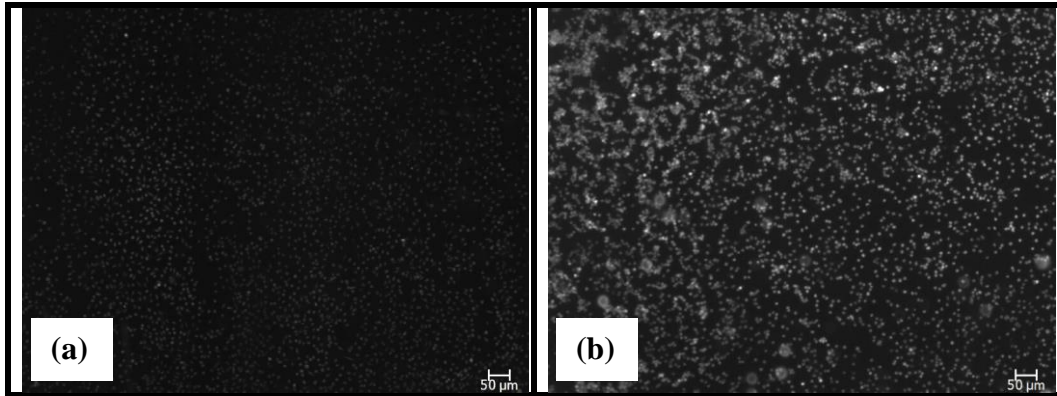
PLA/TPU tabakalarının biyouyumluluğu, in-vitro koşullar altında araştırılmıştır. Hazırlanan polimerik yapıları yüzeylerin üzerine ekilen hücrelerin tutunma davranışını incelemek için, hücre kültüründen önce ve sonrasında kültür ortamında belirli bir alana karşılık gelen hücreler sayılmış ve toplam ekilen hücre sayısı yaklaşık hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak L929 fare fibroblast hücrelerinin ilk 24 saat sonunda polistiren kontrole kıyasla filmlere daha az tutunduğunu ancak yine de karakteristik fibroblast morfolojisine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. PLA filmlerine ekilen hücrelerin 24 saat sonunda yüzeye zayıf tutunabildiği, bu nedenle de analizler için yapılan transferler sırasında hücrelerin yüzeyden ayrılabilirdiği, 72 saat sonunda da çoğalmaya devam ettiği ve hücrelerin film yüzeyine yayılımının oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4. 19. PLA film yüzeylerinde 24 (a) ve 72 (b) saat sonunda hücre tutunması ve çoğalmasını gösteren floresan mikroskop görüntüleri

TPU film yüzeyindeki hücrelerin davranışı incelendiğinde 24 saat süre sonunda, PLA filmlerine kıyasla yüzeye daha fazla hücre tutunmuştur. TPU'nun yüzey enerjisinin yüksek olması ve PLA'ya kıyasla daha hidrofilik davranış göstermesinden dolayı hücreler TPU filmlerin yüzeyine daha sıkı tutunmuş ve 72 saatlik inkübasyondan sonra hücre çekirdekleri arasında gruplanma eğilimi gözlenmektedir. TPU, L929 hücrelerinin tutunmasında ve çoğalmasında oldukça etkili bir yüzey alanı ortamı sağlamıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4. 20. TPU film yüzeylerinde 24 (a) ve 72 (b) saat sonunda hücre tutunması ve çoğalmasını gösteren floresan mikroskop görüntüleri

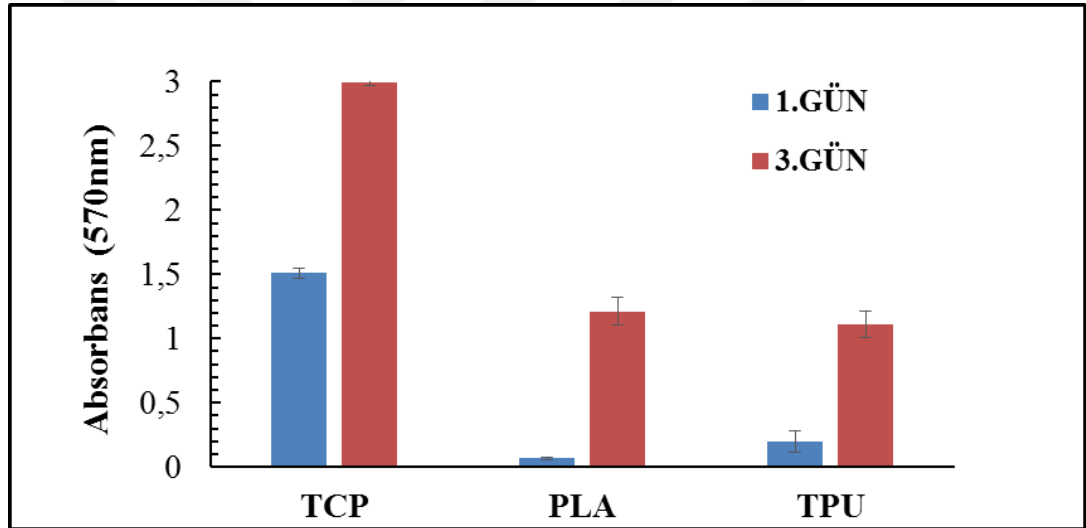
4.4.1. Sitotoksosite Testi

Sitotoksosite testi çalışmalarında, hazırlanan polimer tabakaların hücre için herhangi bir toksik etki oluşturup oluşturmayacağı araştırılmıştır.

Çalışma sırasında PLA ve TPU plakaları ve pozitif kontrol amaçlı doku kültürü polistireni (TCP) grubu ile testler sürdürülmüştür. 570 nm dalga boyunda elde

edilen absorbans değerleri hücrelerdeki mitokondriyal aktivitenin bir ifadesi olarak kaydedilmiştir. Bu değerler aynı zamanda cm^2 başına düşen canlı hücre sayısı ile doğru orantılıdır.

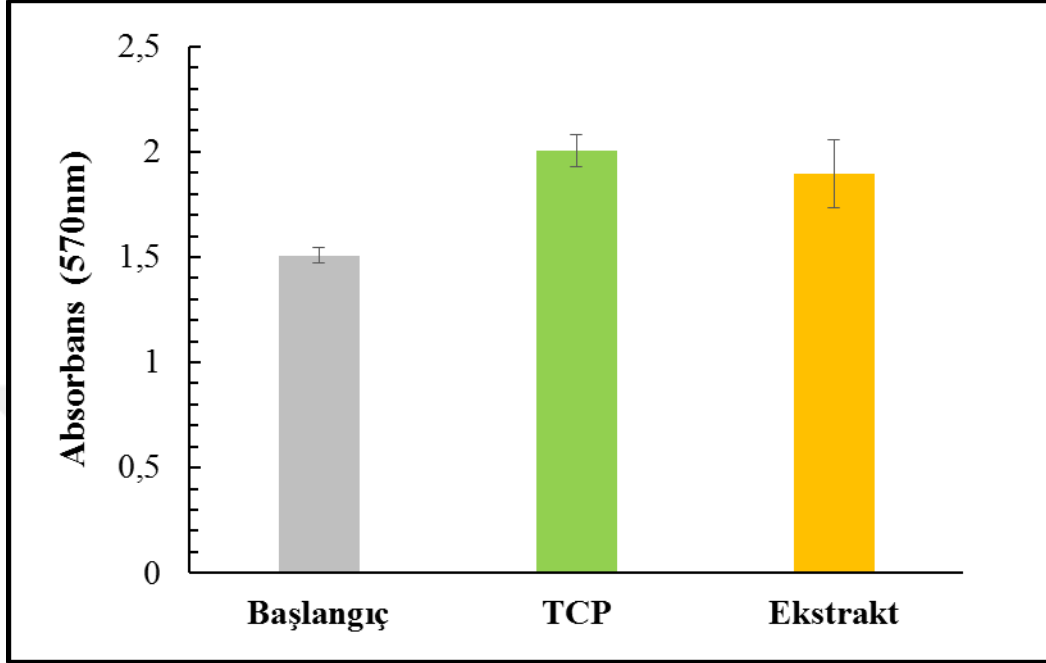
Şekil 4.21’de gösterilen absorbans değerleri iki noktada incelenmiş; 24 ve 72 saat süre sonucunda elde edilen değerler kaydedilmiştir. Yüzey enerjisi yüksek olan TPU filmlerinde cm^2 başına düşen canlı hücre sayısı, 72 saat süre sonunda da hücrelerin filmlerin yüzeyinde çoğalmaya devam etmesiyle beraber mitokondriyal aktivitelerinde de artış gözlenmiştir. Hem PLA hem de TPU filmlerine tutunan hücreler 72 saat sonunda sayıca artış gösterdiği için, yani çoğaldığı için, bu filmlerin hücreler üzerinde sitotoksik etki göstermediği anlaşılmış ve bu yöntemle kanıtlanmıştır.



Şekil 4. 21. Doku kültürü polistireni (TCP), PLA ve TPU filmler üzerine ekilen L929 hücre hattının mitokondriyal aktivitesi.

Çalışmanın ikinci aşamasında PLA/TPU polimerik yapıların arasında bulunan yapıştırıcıyla beraber hücreler üzerindeki için toksik etkisi araştırılmıştır. Bunun için hücre ekimi PLA/TPU plakalarının ekstraktına gerçekleştirilmiş ve hücrelerin mitokondriyal aktivitelerine bakılmıştır. 24 saat süre sonunda 570 nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerleri hücrelerdeki mitokondriyal aktivitenin bir ifadesi olarak kaydedilmiştir.

Şekil 4.22’de gösterilen absorbans değerleri sadece 24 saat süre sonunda incelenmiş ve arasında yapıştırıcı bulunan PLA/TPU ekstraktında pozitif doku kültür polistireni doğrultusunda hiçbir sitotoksik etki saptanmamıştır.

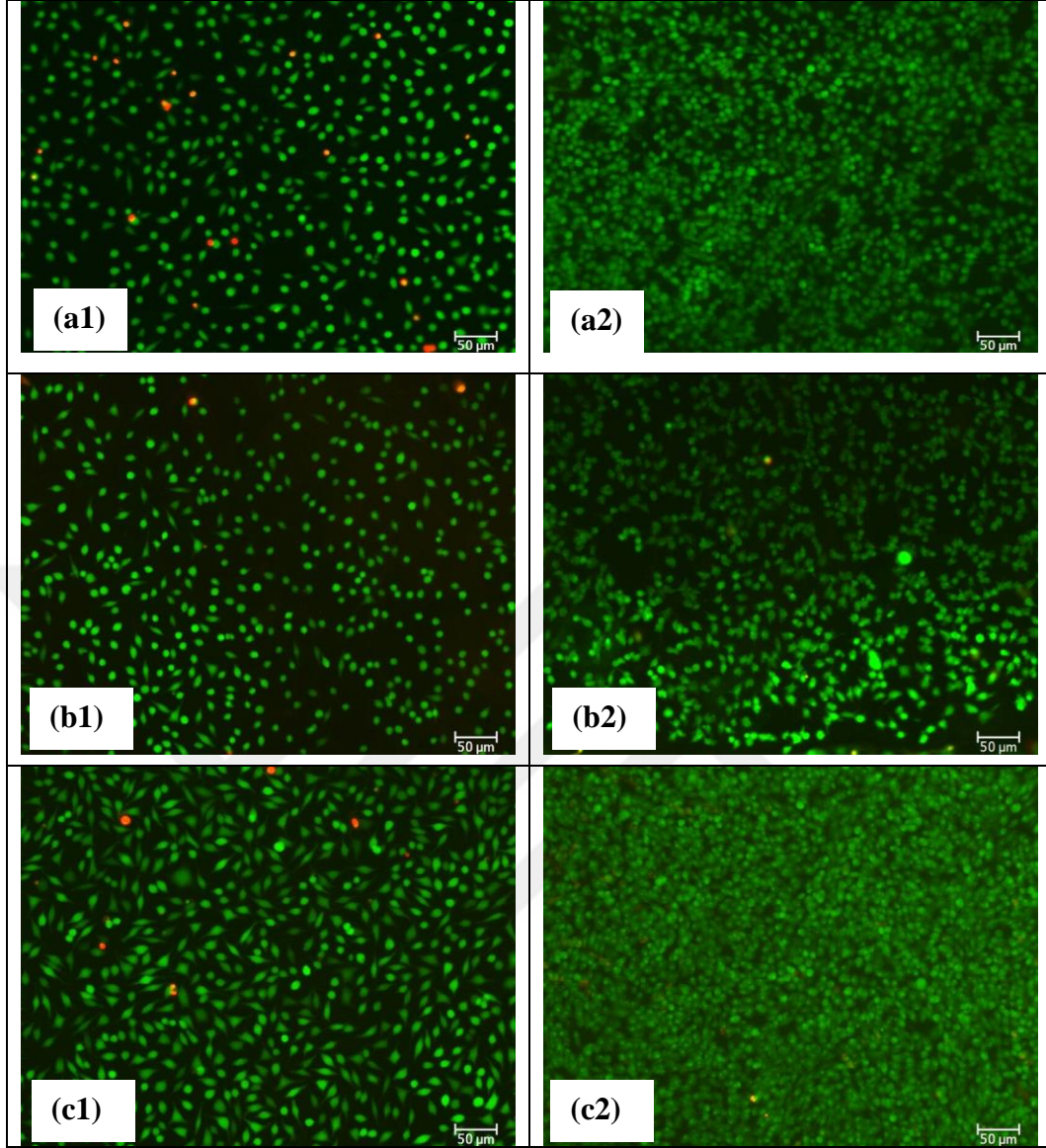


Şekil 4. 22. 24 saat sonunda ekstrakt üzerindeki L929 hücre hattı mitokondriyal aktivitesi.

4.4.2. Canlı/Ölü Hücre Boyaması

PLA/TPU tabakalarındaki hücre çoğalmaları TCP ile beraber kontrol edilerek bakılmış, 24 ve 72 saat süre sonunda L929 hücrelerinin tipik morfolojisi incelenmiştir. Canlı/ölyü hücre boyamasına tabi tutulan PLA ve TPU polimerik film yüzeylerinden alınan mikroskop görüntüleri Şekil 4.23’te verilmiştir.

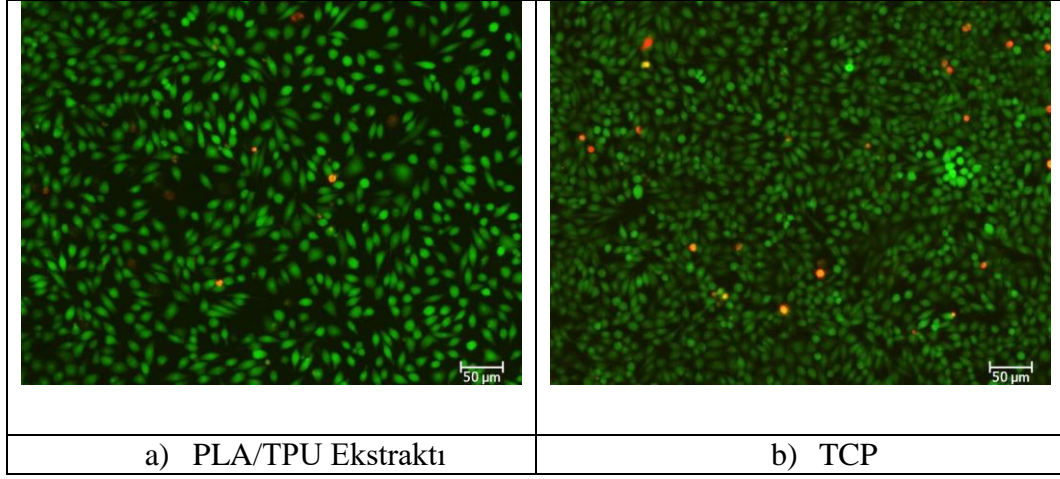
PLA ve TPU filmlerin üzerindeki kırmızı noktalar ölyü hücreleri belirtmektedir ve pozitif kontrol amaçlı kullanılan doku kültür polistireninde de neredeyse aynı miktarda ölyü hücreye rastlanmıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak hücrelerin 24 ve 72 saat sonunda %90 oranında canlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 23. 1 ve 3. gün sonunda farklı yüzeylerde canlı/ölü hücrelerin floresan mikroskop görüntüleri: (a1) PLA 1.gün, (a2) PLA 3.gün, (b1) TPU 1.gün, (b2) TPU 3.gün, (c1) TCP 1.gün, (c2) TCP 3.gün

Canlı/ölü hücre boyama testleri, PLA ve TPU plakalarının arasındaki yapıştırıcı ile birlikte oluşturduğu ekstrakt ile muamele edilmiş hücrelere de uygulanmıştır.

PLA ve TPU filmlerine benzer şekilde davranış sergileyen ekstraktta da 24 saat süre sonunda yaşayan hücrelerin çoğunlukta olduğu, %90'ın üzerinde canlılık gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4. 24. 24 saat sonunda PLA/TPU ekstraktı ve TCP üzerindeki canlı/ölu hücrelerin floresan mikroskop görüntüleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada biyomedikal alanda, in-vitro koşullarda kullanılması hedeflenen poli(laktik asit)/termoplastik poliüretan tabakalı kompozitleri literatürde ilk kez tabakalı olarak üretilmiştir. Tabakalar, siyanoakrilat türü bir yapıştırıcı kullanılarak bir araya getirilmiştir. Hazırlanan tabakalı kompozitlerin fiziksel karakterizasyonu yapılarak, şekil hafıza özellikleri ve biyouyumluluğu incelenmiştir. Şekil hafıza özellikleri sıcaklığın, tabaka sayısının ve uygulanan yükün bir fonksiyonu olarak ele alınmıştır.

Bu bölümde ise; deneysel çalışmaların sonuçları özetlenmiş olup çalışmanın devamında ele alınabilecek noktalara dikkat çekilerek araştırmacılara ve uygulayıcılara yol göstermek amacıyla önerilerde bulunulmuştur.

Bu yüksek lisans tez çalışması ile literatürde ilk defa çözüldüden film dökme tekniğiyle elde edilen PLA ve TPU filmleri tabakalı olarak üretilmiştir. Bu kapsamda tabakaların aralarına siyanoakrilat tipi yapıştırıcı sürülerek biyouyumlu yapının sürdürülmesi sağlanmıştır. Yine literatürde ilk kez bu tabakalı yapıların şekil hafıza özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda programlama sıcaklığı sabit tutulup, şekil hafıza özellikleri için 40°C, 50°C ve 65°C'deki geri kazanımları ve sabitlenme oranları hesaplanmıştır. Sıcaklık parametresine ek olarak, tabaka sayısının şekil hafıza özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Ayrıca buradan elde edilen sonuçlardan yola çıkarak en ideal şekil geri kazanım gösteren sıcaklık ve tabaka sayısı kombinasyonu seçilmiş; seçilen bileşimin stres (yük) altında şekil geri kazanım kabiliyeti ele alınmıştır. PLATPU tabakalarının vücutta herhangi bir toksik etki yaratıp yaratmadığını incelemek amacıyla biyouyumluluğu ve toksisitesi incelenmiştir.

Deneysel çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- i. Oluşturulan PLA/TPU tabakalarının şekil hafıza testi koşullarına uygun olup olmadığına ve ara yüzey yapışmasının yeterli olup olmadığına karar verebilmek için soyma testi yapılmış ve yüzey enerjileri elde edilmiştir. Yüzey enerjisi değerlerinden PLA ve TPU plakalarının ikisinin de hidrofilik olduğu

ve TPU'nun PLA'ya kıyasla nispeten biraz daha yüksek yüzey enerjiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

- ii. Soyma testinde bu sonuçları destekleyecek şekilde PLA'nın daha hidrofob bir yapıya sahip olması sebebiyle, hidrofob karakterli yapıştırıcıyla daha iyi etkileşmesine bağlı olarak uyumluluğunun daha iyi olduğu gözlenmiştir. PLA içerisinde bulundurduğu hidroksil gruplar sayesinde yapıştırıcı ile daha sağlam bir biyoyapışma sergilemiş ve daha yüksek bir dayanım ile kohesif kopma modunda bir ayrılma göstermiştir.
- iii. PLA/TPU tabakaları oluşturmak için kullanılan yapıştırıcının polimerler arası uyumu hem kuru hem de ıslak koşullarda oldukça önem arz etmektedir. Bu sebeple, soyma testi oda sıcaklığında kuru koşullar altında ve ayrıca örnekler 65°C sıcaklıktaki suda yaşlandırıldıktan sonra yapılmıştır. Yaşlandırılan örneklerin soyma dayanımlarının daha düşük olduğu tespit edilmekle birlikte PLA/PLA tabakalarının bu durumdan daha çok etkilendiği gözlenmiştir.
- iv. PLA/TPU plakalarının soyma testi öncesi ve test sonrası morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Soyma testine maruz bırakılan tabakalardan alınan kesitlerin SEM görüntülerinde, yapıştırıcının PLA yüzeyine daha uyumlu olduğu, yapışmanın PLA tarafında daha etkin gerçekleştiği görülmüştür. Diğer taraftan yapıştırıcının TPU ile daha zayıf bir etkileşim sergilemesine bağlı olarak ara yüzeyde mikro-boşluklar tespit edilmiştir. Bu boşlukların tabakalar arası yapışmayı olumsuz etkiledi, bu sebeple de soyma testi performansı üzerinde etkisinin olabileceği sonucuna varılmıştır.
- v. Şekil hafıza testlerinin gerçekleştirileceği programlama sıcaklığının belirlenmesi için DSC testi yapılmıştır. PLA'ya ve TPU segmentlerine ait termal geçişler gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalardan da yola çıkarak, programlama sıcaklığı PLA'nın camsı geçiş sıcaklığına yakın bir değerde, 65°C'de, sabit tutulmuştur. Bu kapsamda PLA/TPU tabakaları, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığına yakın değerde programlandığı için PLA zincirleri daha kolay ve hızlıca düzenli bir yapıya ulaşabilmektedir. Bu da onu, şeklin sabitlenmesinden sorumlu bileşen haline getirmiştir. TPU'nun iki fazlı yapısı ve yumuşak segmentine ait camsı geçiş noktasının çok düşük sıcaklık değerinde olması onun yüksek şekil geri kazanım özelliğine sahip, dolayısıyla şeklin geri kazanımından sorumlu bileşen haline getirmiştir.

- vi. Her bir tabaka, şeklin sabitlenmesindeki sahip olduğu etkinin incelenmesi amacıyla ayrı ayrı da ele alınmıştır. PLA'da tabaka sayısının artması, yapının kalınlığı arttığından, şekil sabitlenmesine beklenildiği gibi negatif bir etki yaratmıştır. Ancak TPU'da düşük T_g değeri sebebiyle bu etki belirgin değildir. En yüksek sabitlenme iki tabakalı PLA/PLA tabakalarında gerçekleşmiştir.
- vii. PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU tabakalarında, katman sayısının artmasıyla yapıya PLA eklendikçe şekil sabitlenmesinde artış görülmüştür.
- viii. Programlama sıcaklığı sabit tutulup şekil geri kazanım davranışı farklı sıcaklıklar altında (40°C , 50°C ve 65°C) denenmiş ve en iyi geri kazanım oranı, programlama sıcaklığına yakın, yani PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki değer olan 65°C 'de elde edilmiştir.
- ix. Tabaka sayısı arttıkça hem PLA hem de TPU tabakalarda şekil geri kazanım değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. PLA/PLA ve TPU/TPU tabakaları karşılaştırıldığında, TPU'nun geri kazanım oranının nispeten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, TPU'nun PLA'ya kıyasla daha elastik olması ve TPU'nun segmentel yapısına bağlanmaktadır.
- x. PLA/TPU, PLA/TPU/PLA ve PLA/TPU/PLA/TPU tabakalarında, TPU miktarındaki artışa rağmen kalınlık artışı faktörünün daha baskın olduğu, bu sebeple de şekil geri kazanımı değerlerinin düştüğü görülmüştür.
- xi. Şekil geri kazanım ve şekil sabitlenme sonuçlarından yola çıkarak oluşturulması en kolay ve ideal (yüksek geri kazanım ve sabitlenme oranı) katmanlı yapının TPU/PLA/TPU olduğu kanaatine varılmıştır. Bu yapıda, şekil geri kazanımdan sorumlu bileşen olan TPU'nun polimerik katmanlı yapının dış kısımlarına alınarak, daha yüksek oranda şekil geri kazanımı amaçlanmıştır.
- xii. TPU/PLA/TPU yapıları oluşturulduktan sonra, polimer tabakalarının şekil hafıza özelliğinden yararlanılarak yük taşıma kapasiteleri incelenmiştir. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak, programlama sıcaklığı değerine yaklaşılmaya şekil geri kazanım ve yük taşıma kapasiteleri artmıştır.
- xiii. Çalışma kapsamında hazırlanan PLA/TPU biyobozunur-biyouyumlu şekil hafızalı polimer tabakalarının biyouyumluluğu ve sitotoksiteleri hücre kültürü deneyleri yapılarak incelenmiştir. Biyouyumluluk bakımından hücre tutunması, çoğalması ve metabolik aktiviteleri ele alındığında, hücrelerin

TPU'ya daha fazla tutunarak TPU fazında daha fazla çoğaldığı gözlenmiştir. Bu durum, TPU'nun PLA'ya kıyasla daha hidrofilik olmasına bağlanmaktadır. Sitotoksosite bakımından ise hücre canlılığının %90 mertebelerinde olmasından dolayı hazırlanan tabakaların sitotoksik olmadığı sonucuna varılmıştır.

- xiv. Kullanılan yapıştırıcının herhangi bir toksik etkisinin olup olmadığının anlaşılması için tabakalı yapının ekstraktına ekilen hücrelerde %90'a yakın hücre tutunması ve canlılık gözlenmiştir. Bir diğer deyişle kullanılan yapıştırıcının toksik bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tüm elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak sonraki çalışmalara yön vermesi açısından aşağıdaki önermeler yapılabilir:

- i. Çalışmalar boyunca hazırlanan tabakaların katlandıktan sonra açılması incelenmiştir. Ancak açılmış tabakaların tekrar katlanabilirliği ele alınmamıştır. Bu ikinci durum, farklı programlama sıcaklığında tekrarlanabilir ve farklı sıcaklık parametreleri göz önüne alınarak incelenebilir.
- ii. Çalışma kapsamında TPU filmler hazır olarak elde edilmiştir, bu sebeple tabaka kalınlığına müdahale edilememiştir. Ancak bir başka çalışma ile TPU ve/veya PLA tabaka kalınlığı ve hatta tabaka sayısı da bir parametre olarak ele alınabilir.
- iii. Çalışmada tabakalı kompozitler bir yapıştırıcı yardımıyla üretilmiştir. Ancak yapıştırıcı kullanımı hem ilave bir maliyet oluşturmakta, hem de toksisite bakımından riskler oluşturabilmektedir. Bu sebeple, yapıştırıcı içermeyen (solvent-free) tabakalı yapıların üretilmesi için eriyik işleme teknikleri kullanılabilir. Bu tekniklerin başında ko-ekstrüzyon tekniği gelmektedir. Böylelikle, tabaka sayısı ve tabaka kalınlığı da daha kolay kontrol edilebilir. Ayrıca, yapıştırma prosesi ve yapıştırıcı maliyeti ve solventin yaratabileceği çevresel ve sağlık problemleri de bertaraf edilebilir.
- iv. Çalışmada PLA ve TPU kullanılmıştır. Ancak, biyouyumluluğu bilinen diğer şekil hafıza sergileyebilecek, örneğin PCL, PGA, PBS vb. polimerler için de benzer çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Dursun S., Erkan N., Yeşiltaş M., “Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler Ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları” *Journal Of Fisheriescience*, 2010, **4**(1), 50-77.
- [2] Hamad K., Kaseem M., Yang H. W., Deri, F., & Ko, Y. G. (2015). Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters*, **9**(5).
- [3] Choi B. P., Noh I., Evaluation of blood compatibility via protein adsorption treatment of the vascular scaffold surfaces fabricated with polylactide and surface modified expanded polytetrafluoroethylene for tissue engineering, *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 2005, **75**(4), 824-831.
- [4] Lam K. H., Nijenhuis A. J., Bartels H., Postema A. R., Jonkman M. F., Pennings A.J., Nieuwenhuis P., Reinforced poly(L-lactic acid) fibres as suture material, *Journal of applied biomaterials*, 1995, **6**, 91-197.
- [5] Ma P. X., Zhang R., Xiao G., Franceschi R. J., Engineering new bone tissue in vitro on highly porous poly(a-hydroxyl acids)/hydroxyapatite composite scaffolds, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 2001, **54**(2), 284-293.
- [6] Zeng J. B., Li Y. D., Zhu Q. Y., Yang K. K. Wang X. L., Wang Y. Z., A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate) blocks, *Polymer*, 2009, **50**, 1178–1186.
- [7] Üner, İ., & Koçak, E. D. (2012). Poli (laktik asit)’in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları.
- [8] Takayama T., Todo M., Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition, *Journal of materials science*, **41**(15), 4989-4992.
- [9] Feng F., Ye L., Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**, 2778–2783.
- [10] Hong H., Wei J., Yuan Y., Chen F.-P., Wang J., Qu X., Liu C. S., a novel composite coupled hardness with flexibility polylactic acid toughen with

- thermoplastic polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(2), 855-861.
- [11] Li Y., Shimizu H., Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer, *Macromolecular bioscience*, 2007, **7**(7), 921-928.
- [12] Nijenhuis A., Colstee J. E., Grijpma D. W., Pennings A. J., High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer*, 1996, **37**, 5849.
- [13] Anderson K. S., Lim S. H., Hillmyer M. A., Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene, *Journal of Polymer Science*, 2003, **89**, 3757– 3768.
- [14] Piorkowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R., Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol), *Polymer*, 2006, **47**, 7178-7188.
- [15] Hassan M. K., Mauritz K. A., Storey R. F., Wiggins J. S., Biodegradable aliphatic thermoplastic polyurethane based on poly(ϵ -caprolactone) and L-Lysine diisocyanate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**(9), 2990-3000.
- [16] Song J.J., Chang H.H., Naguib H.E., Biocompatible shape memory polymers actuators with high force capabilities, *European Polymer Journal*, 2015, **67**, 186-198.
- [17] Elastomers: A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU), Huntsman Corporation, 2010
- [18] Nair L. S., & Laurencin C. T., Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science*, 2007, **32**(8-9), 762-798.
- [19] Boyacıoğlu S. (2017). Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit)/Termoplastik Poliüretan Karışımlarının Mekanik, Termal Özellikleri ve Şekil Hafıza Davranışının İncelenmesi. Kocaeli, Türkiye: Kocaeli University.
- [20] Kemaloğlu Doğan Ş. (2014). Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik asit)/Poliüretan Polimer karışımları. Kocaeli, Türkiye: Kocaeli University.
- [21] Ren J., Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications, 1st ed., *Springer-Verlag*, Berlin, 2010.
- [22] Henton D. E., Gruber P., Lunt J., & Randall J., Polylactic acid technology, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, 2005, **16**, 527-577.

- [23] Rasal R. M., Janorkar A. V. & Hirt D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(3) 338-356.
- [24] Dogan S.K., Reyes E.A., Rastogi S., Ozkoc, G., Reactive compatibilization of PLA/ TPU blends with a diisocyanates, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(10).
- [25] Vert M., Schwarch G., Coudane J., Present and future of PLA polymers, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1995, **A32**, 787–796.
- [26] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.*, 2004, **4**, 835–864
- [27] Auras R., Lim L.T., Selke S.E.M., and Tsuji H. (2010), ‘Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications’ A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- [28] Gogolewski S., Jovanovic M., Perren S.M., Dillon J.G., Hughes M.K., *J Biomed Mater Res*, 1993, **27**, 1135–1148
- [29] Yan B., Gu S., Zhang Y., Polylactide-based thermoplastic shape memory polymer nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 366-378.
- [30] Petrović Z., Ferguson J., Polyurethane elastomers, *Prog.Polym.Sci.*, 1991, **16**, 695- 836.
- [31] Rehman F. U. (2010). Synthesis and Characterization of Speciality Polyurethane Elastomers (Doctoral dissertation, University of Agriculture, FAISALABAD PAKISTAN).
- [32] Szycher M., Biostability of polyurethane elastomers: a critical review. *Journal of biomaterials applications*, 1988, **3**(2), 297-402.
- [33] Simmons A., Hyvarinen, J., & Poole-Warren, L., The effect of sterilisation on a poly (dimethylsiloxane)/poly (hexamethylene oxide) mixed macrodiol-based polyurethane elastomer, *Biomaterials*, 2006, **27**(25), 4484-4497.
- [34] Ajili S. H., Ebrahimi N. G., & Khorasani M. T., Study on thermoplastic polyurethane/polypropylene (TPU/PP) blend as a blood bag material, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**(9), 2496-2501.
- [35] Jing X., Mi H. Y., Huang H. X., & Turng L. S., Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2016, **64**, 94-103.
- [36] Song J. J., Srivastava I., Kowalski J., & Naguib H. E., Fabrication and characterization of a foamed polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) shape memory polymer (SMP) blend for biomedical and clinical

applications, *In Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites* (Vol. 9058, p. 90580B), 2014, International Society for Optics and Photonics.

- [37] Mi H. Y., Salick M. R., Jing X., Jacques B. R., Crone W. C., Peng X. F., & Turng L. S., Characterization of thermoplastic polyurethane/poly(lactic acid) (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection Molding, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, **33**(8), 4767-4776.
- [38] S. Juikham, "Design and characterization of novel blends of poly(lactic acid)", Ph.D. dissertation, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Aston University, Birmingham, England, 2011.
- [39] Lendlein A., Behl M., Hiebl B., & Wischke C., Shape-memory polymers as a technology platform for biomedical applications, *Expert review of medical devices*, 2010, **7**(3), 357-379.
- [40] Choi N., Lendlein A., Degradable shape-memory polymer networks from oligo[(L-lactide)-ran- glycolide]dimethacrylates, *The Royal Society of Chemistry*, 2007, **3**, 901-909.
- [41] Lee K.M., Knight P.T., Chung T., Mather P.T., Polycaprolactone-POSS chemical/physical double networks, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4730-4738.
- [42] Sobota M., Jurczyk S., Kwiecień M., Smola-Dmochowska A., Musioł M., Domański, M. & Kurcok P., Crystallinity as a tunable switch of poly (L-lactide) shape memory effects, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2017, **66**, 144-151.
- [43] Meng Q. H., Hu J. L., A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40**(11), 1661-1672.
- [44] Xie T., Recent Advances in Polymer Shape Memory, *Polymer*, 2011, **52**, 4985-5000.
- [45] Rezwan K., Chen, Q. Z., Blaker J. J., & Boccaccini A. R., Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2006, **27**(18), 3413-3443.
- [46] Chartoff R. P., Encyclopedia of polymer science and technology, John Wiley and Sons Inc., 2nd ed., **11**, 1-86, 2005.
- [47] Y. Wei, J.W. Hutchinson, in *Comprehensive Structural Integrity*, 2003.
- [48] Croft W. J., Under The Microscope A Brief History Of Microscopy, *World Scientific Publishing*, London, 2006.

- [49] Menard K. P., Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction, 2nd ed., *CRC Press-Taylor and Francis Group*, Boca Raton, 2008.
- [50] Ersoy A., Kuntman A., Polimerik Yalıtkanlarda Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı ile İncelenmesi, *Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu*, Bursa, Türkiye, 20-22 Kasım 2008.
- [51] Bağçeci B. İ., Nanopartikül yüzey kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 269938.
- [52] Yuan Y., Lee T. R., Contact angle and wetting properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-34, 2013.
- [53] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2007, **16**, 10-26.
- [54] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer*, 2004, **45**, 8957-8966.
- [55] Akbay A. R., Bayramli E., The effect of surface activation in polymer matrixcarbon fiber interactions, *The Journal of Adhesion*, 1995, **50.2-3**: 155-164.
- [56] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinc N. K., Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends, *Polymer*, 1998, **39**, 1363-1368.
- [57] Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and non additive surface tension components and interpretation of contact angles, *Langmuir*, 1988, **4**, 884-891.
- [58] Tuncer S., Demirci M., Dental materyallerde biyoyumluluk değerlendirmeleri, *Journal of Dental Faculty Atatürk Üniversitesi*, 2011, **21**, 141-149.
- [59] Ajili S.H., Ebrahimi N.G., Soleimani M., Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants, *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**, 1519-1530.
- [60] Lai S.M., Lan Y.C., Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends, *Journal of Polymer Research*, 2013, **20(5)**, 140
- [61] Armstrong S. R., Du J., & Baer E., Co-extruded multilayer shape memory materials: Nano-scale phenomena. *Polymer*, 2013, **55(2)**, 626-631.

- [62] Ji S., Wang J., Olah A., & Baer E., Triple-shape-memory polymer films created by forced-assembly multilayer coextrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(5).
- [63] Zheng Y., Ji X., Yin M., Shen J., & Guo S., Strategy for fabricating multiple-shape-memory polymeric materials via the multilayer assembly of co-continuous blends, *ACS applied materials & interfaces*, 2017, **9**(37), 32270-32279.
- [64] McMahon P. E., Ying L., Effects of fiber/matrix interactions on the Properties of graphite/epoxy composites, *NASA contractor report*, **3607**, New Jersey, 1982.
- [65] Lai S.M., and Lan Y.C., Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends, *Journal of Polymer Research*, 2013, **20**(5), 140.
- [66] Song J.J., Chang H.H., Naguib H.E., Design and characterization of biocompatible shape memory polymer (SMP) blend foams with a dynamic porous structure, *Polymer*, 2014, **56**, 82-92.
- [67] D'Hollander S., Assche G.V., Mele B.V., Prez F.D., Novel synthetic strategy toward shape memory polyurethanes with a well-defined switching temperature, *Polymer*, 2009, **50**, 4447–4454.
- [68] Wang W., Ping P., Chen X., Jing X., Shape memory effect of poly(L-lactide)-based polyurethanes with different hard segments, *Polymer International*, 2007, **56**, 840–846.
- [69] Ajili S. H., Ebrahimi N. G., & Soleimani M., Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants, *Acta biomaterialia*, 2009, **5**(5), 1519-1530
- [70] URL-1: <https://pslc.ws/macrog/dsc.htm>, (Ziyaret tarihi: 29 Nisan 2019)
- [71] URL-2: <https://www.andilog.com/what-is-a-peeling-test.html>, (Ziyaret tarihi: 30 Nisan 2019)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Tabak C.**, Özkoç G., Akbaşak T., Keskin S., Nanofibrile Edilmiş Selüloz / Poliolefin Nanokompozit Filmlerin Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *VII. Polymer Science & Technology Congress with International Participation*, Eskisehir, Turkey, 09-12 September 2018.
- [2] **Tabak C.**, Kodal M., Özkoç G., Poli(Laktik Asit)/Termoplastik Poliüretan Tabakalı Kompozitlerin Şekil Hafıza Özellikleri, *VII. Polymer Science & Technology Congress with International Participation*, Eskisehir, Turkey, 09-12 September 2018.
- [3] **Tabak C.**, Keskin S, Akbasak T., Ozkoc G., Properties of Nanofibrillated Cellulose/Polypropylene Composites, *IIER 581st International Conference on Chemical and Biochemical Engineering*, Rome, Italy, 2019.
- [4] **Tabak C.**, Kodal M., Ozkoc G., Multilayer PLA/TPU Shape Memory Biocomposites, *IIER 581st International Conference on Chemical and Biochemical Engineering*, Rome, Italy, 2019.
- [5] **Tabak C.**, Kodal M., Ozkoc G., Shape Memory Properties of Multilayer PLA-TPU Biocomposites, *35th International Conference of the Polymer Processing Society*, Izmir, Turkey, 26-30 May 2019.
- [6] **Tabak C.**, Keskin S., Akbasak T., Ozkoc G., Polypropylene-Spray Dried and Silane Treated Nanofibrillated Cellulose Composites, *35th International Conference of the Polymer Processing Society*, Izmir, Turkey, 26-30 May 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında Kocaeli’de doğdu. Lise öğrenimini Özel Atafen Koleji’nde tamamladıktan sonra, 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü’nde başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

