



AKILLI MALZEME OLARAK POLİMERLER VE UYGULAMALARI

¹Derya MUTLU , ²İdris KARAGÖZ 

¹Polimer Malzeme Mühendisliği A.B.D., Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yalova Üniversitesi, Yalova, TÜRKİYE

²Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, TÜRKİYE

¹deryamutlu09@hotmail.com, ²idris.karagoz@yalova.edu.tr

Önemli Katkıları (Highlights)

- Şekil hafızalı polimerler ve uygulamaları
- Gelişen bir malzeme olarak akıllı polimerler
- Akıllı polimer teknolojilerindeki güncel gelişmelerin incelenmesi

Grafiksel Özet (Graphical Abstract)



Akıllı polimerlerin sınıflandırılması
(Classification of smart polymers)



AKILLI MALZEME OLARAK POLİMERLER VE UYGULAMALARI

¹Derya MUTLU , ²İdris KARAGÖZ 

¹Polimer Malzeme Mühendisliği A.B.D., Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yalova Üniversitesi, Yalova, TÜRKİYE

²Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, TÜRKİYE

¹deryamutlu09@hotmail.com, ²idris.karagoz@yalova.edu.tr

(Geliş/Received: 21.04.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.10.2022)

ÖZ: Gelişmekte olan malzemeler içerisinde yer alan akıllı malzemeler günümüzde oldukça dikkat çeken ve çok farklı uygulamalarda kullanım alanı bulan en önemli mühendislik malzemelerinden biridir. Bu çalışma ile akıllı polimerlerin mevcut kullanım alanlarına ek olarak gelecekteki potansiyel uygulamalarının belirlenmesi, akıllı polimer teknolojilerindeki güncel gelişmelerin izlenmesi, akıllı polimerler konusunda temel bir sınıflandırmanın oluşturulması, literatürün derlenmesi, konu hakkında çalışanlar ve konuya ilgi duyanların başvuracağı Türkçe bir kaynak oluşturulması amaçlanmaktadır. Bu çalışmada; akıllı polimer teknolojilerindeki son gelişmeler mevcut çalışmalar doğrultusunda incelenecek, polimerlerin akıllı malzeme olarak kullanımının avantajları, dezavantajları, akıllı polimer teknolojilerindeki son gelişmelerin ışığı altında değerlendirilecektir. Çalışmada akıllı polimerler, (i)akıllı polimerik jeller, (ii)şekil hafızalı polimerler, (iii)kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler ve (iv) iletken polimerler şeklinde dört başlıkta sınıflandırılarak incelenmiştir

Anahtar Kelimeler: Akıllı Polimerler, Hidrojeller, Şekil Hafızalı Polimerler, Kendi Kendini Onaran/İyileştiren Polimerler, İletken Polimerler

Polymers as Smart Materials and Their Applications

ABSTRACT: Smart materials, which are among the developing materials, are one of the most important engineering materials that attract attention and find use in many different applications. In this study, it is aimed to determine the potential future applications of smart polymers in addition to the current use, to monitor the current developments, to create a basic classification, to compile the literature. Therefore, a Turkish resource is created for the researchers who work on the subject and are interested. In the present work, the latest developments in smart polymer technologies will be examined in line with current studies, their advantages, and disadvantages of using polymers as smart materials will be evaluated. Smart polymers are classified under four headings as (i) smart polymeric gels, (ii) shape memory polymers, (iii) self-healing polymers and (iv) conductive polymers.

Keywords: Smart Polymers, Hydrogels, Shape Memory Polymers, Self-Healing Polymers, Conductive Polymers

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bilim ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte ortaya çıkan yeni teknolojiler, daha üstün özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesinde ve üretiminde büyük bir kolaylık sağlamıştır. Özellikle kompozit malzemelerle ilgili olarak son yıllarda yapılan çalışmalar, gelecekte akıllı malzemeler konusunda yapılacak çalışmaların daha da artacağını ve malzemelerin akıllı malzeme sınıflandırılmasında yer almasını sağlayacak farklı birçok yeni özelliğin malzemelere kazandırılmaya çalışılacağını öngörmektedir [1-2].

*Corresponding Author: Derya MUTLU, deryamutlu09@hotmail.com

Bir malzemenin akıllı malzeme olarak sınıflandırılabilmesi, malzemenin çevresel uyaranlara (ısı, sıcaklık, mekanik ve manyetik) karşı tepki verme yeteneğini kazanması ve buna bağlı olarak performans veya özelliklerini değiştirebilmesi, malzemenin uyarıcılara karşı tepkilerinin açıklanabilir, anlaşılır ve öngörülebilir olması, enerji alış-verişinde bulunabilmesi (ışık yayan, elektrik üreten ve enerji değişimi yapabilen) ve tersine çevrilebilirlik (malzemenin niteliğinde ve fazında değişimin gerçekleşmesi ve bu değişimin geri alınabilir olması) gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir [1,3]. Akıllı malzemeler, günümüzde yukarıda kısmen ifade edilen avantajları nedeniyle gelişmiş uygulamalar için ilgi çekici bir malzeme sınıfı olarak karşımıza çıkmaktadır [4]. Çevreye göre özelliklerini değiştirebilen ve duyuusal yeteneklere sahip, otomatik olarak kendi kendini tamir edebilen, ısı ile şekil değiştirebilen veya manyetik alan uygulandığında anında faz değiştirebilen malzemeler, piezoelektrik malzemeler (sensörler ve aktüatörler), şekil hafızalı alaşımlar, manyeto-reolojik malzemeler ve elektro-reostat malzemeler akıllı malzemelerin kullanıldığı uygulamalara örnek alanlardır [3]. Çok fazla uygulama alanına sahip olsalar da, akıllı malzemelerin sınıflandırılmasıyla ilgili henüz akademik ve ticari olarak kullanılan ve yaygın kabul görmüş bir sınıflandırma sistemi mevcut değildir. Yeni kullanım alanları ortaya çıktıkça bu malzemelerde akıllı malzeme sınıfına dahil edilmektedir. Günümüzde termoelektrikler, multiferroikler, mangnetokalorik malzemeler, magnetoreolojik ve elektoreolojik akışkanlar, şekil hafızalı malzemeler, termo ve ışığa duyarlı polimerler de akıllı malzemeler sınıfına eklenmiştir. Ayrıca, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH gibi dış koşullarda küçük bir değişiklikte hacmini yüzlerce kez değiştirebilen polimer jeller de akıllı malzemeler olarak kabul edilmektedir [2].

Bir polimerin akıllı malzeme tanımlanabilmesine; çevresel uyaranlara (sıcaklık, nem, pH, ışık yoğunluğu, elektriksel veya manyetik alan vb. gibi dış etkenler) karşı tepki vermesi, renk veya transparanlığını değiştirmesi, iletken veya su geçirgen hale gelmesi ya da şekil değiştirerek bu tepkiye yanıt vermesi gibi özellikler örnek olarak verilebilir. Akıllı polimerlerin tepki oranı, fonksiyonel uyaranların yoğunluğu ile kontrol edilebilmektedir. Akıllı polimerlerin fizyokimyasal özelliklerinin değişimi ve kontrolü, farklı uygulamalarda kullanımı ve istenilen özelliklerin düzenlenebilmesi için tercih edilmektedir [5-6]. Akıllı polimerler genel olarak, sıcaklığa duyarlı polimerler, pH'a duyarlı polimerler, ışığa duyarlı polimerler, kendinden iletken polimerler, polimer hidrojeller, şekil hafızalı polimerler, kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler gibi geniş bir kullanım alanıyla karşımıza çıkmaktadır [5, 7].

Polimerler, seramik ve metallere göre sahip olduğu bazı avantajlar nedeniyle akıllı malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin kolay işlenebilirliği, proses kolaylığı, esnekliği, düşük ısıl ve elektrik iletkenliği, metallere oranla yüksek kimyasal ve korozyon direnci ve çok iyi mukavemet/ağırlık oranı vb özellikleri akıllı malzemeler için temel tercih sebepleri arasındadır [8-10]. İnsan vücudu ile uyumlu polimer türleri doku yenilenmesi, kırıkta, kemik, periodontal doku, sinirlerin tamiri vb. biyomedikal sektöründe akıllı malzeme olarak tercih edilmektedir. Bu tür malzemelerin sahip olduğu şekil hafızası, polimerlerin kolay işlenebilmesini sağlamaktadır [2]. Polimerik misel ve dendrimer yapılar biyoyoumlulukları nedeniyle ilaç taşıma sistemlerinde kullanılmaktadır. Biyoyoumlu bir polimerden beklenen başlıca özellikler, biyolojik olarak parçalanabilmesi, parçalanma sonucu oluşan yapıların toksik olmaması ve bu yapıların vücut tarafından giderilebilmesidir [11]. Bazı akıllı biyopolimerler elektrofizyolojide, organik kimyasal transistörlerde, organik elektronik iyon pompalarında, elektronik tekstillerde, elektronik cilt vb. biyoelektronik alanlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Polimerik akıllı hidrojeller ilaç/gen dağıtım sistemleri, doku mühendisliği protezleri, biyosensörler, fotoğrafçılık, boya/kaplama sektörü, aktüatörler vb. uygulamalarda büyük bir potansiyel kullanıma sahiptir [13].

Şekil hafızalı akıllı polimerler harici bir uyaran tarafından uyarıldığında önceden tanımlanmış kalıcı şeklini geri kazanma yeteneğine sahip polimerler şeklinde tanımlanmaktadır [14]. Uyaranların ısı, ışık, nem, manyetik alan, elektrik alan, basınç, pH olabildiği şekil hafızalı polimerler, havacılık, mühendislik, tıp, tekstil, litografi ve ev ürünlerinde önemli potansiyel uygulamalara sahiptir [15].

Akıllı polimerler sınıfında yer alan ve geniş bir kullanım alanına sahip olan kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler hasar oluştuğunda bunu hissedebilen ve hasar daha çok ilerlemeden bunu durdurarak kendi kendine tamir edebilen bir yapıya sahiptirler. Silikon bazlı kendi kendini

onaran/iyileştiren polimerler dinamik ağlarını yeniden düzenlemeleri sayesinde kendi kendini iyileştirebilmekte [16] ve bu özelliği nedeniyle hasarın önlenmesinin istenildiği enerji, biyomedikal gibi başlıca alanlarda kullanılmaktadır [17-18]. Kovalent bağlı kendi kendini onaran/iyileştiren hidrojeller, ilaç ve protein dağıtım sistemlerinde, doku-materyal bariyerlerinde, onarıcı tıpta [5] ve yara pansuman uygulamalarında [19] tercih edilmektedirler. Kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler kullanım alanı bulunduğu uygulamalarda, temel olarak dış yardım olmadan kendi kendini iyileştirme veya kaybolan işlevlerin restorasyonu şeklinde faaliyet göstermektedir [20]. Kendi kendini onaran/iyileştiren polimerik malzemelerin kullanımı enerji, biyomedikal vb. sektörler için biyoyumluluk, maliyet, verimlilik, ürünün kullanım ömrünün uzaması gibi büyük avantajlar sağlamaktadır.

İletken polimerler, elektriksel iletkenliğe sahip konjuge karbon zinciri içeren polimerlerdir. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği metallerle karşılaştırılabilir nitelikte olup, iletkenlik yük taşıyıcı görevi gören boşluklara ve birbirini izleyen tek ve çift bağlardan oluşan karbon zincirlerine dayanır [21-22]. Bazı iletken polimerler esnek ve biyoyumlu olmasının yanında üretim ve uygulama kolaylığı da sağlamaktadır. Bu nedenle, medikal uygulamalar, robotik sistemler, tekstil ürünleri, transistörler, sensör ve biyosensörler vb. için önemli bir yapı iskelesi haline gelmiştir [23-24].

Akıllı malzemelerde polimer kullanımının birçok avantajı olmasına rağmen bazı kısıtlamaları da mevcuttur. Örneğin; polimerlerin erime ve bozunma sıcaklıkları düşüktür [25-26]. Sıcaklık özelliklerine bağlı olarak polimer malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun değildir [27]. Bazı polimerler termal radyasyon, atmosferik koşullar ve UV ışını altında bozuna bilmektedir. Bu bozunmayı önlemek ve yapıyı iyileştirmek için polimerik yapıya üretim esnasında çeşitli katkı ve dolgu maddeleri katılmaktadır [28-29].

Doku mühendisliğinde boşluk doldurma malzemesi ve hücre ve ilaç dağıtımı için kullanılan biyopolimer esaslı iskelelerin implantasyonunun ameliyat gerektirmesi bir eksiklik olarak görülmektedir [29]. Benzer şekilde kendi kendini onaran/iyileştiren polimerlerde daha önce hasar görmüş ve iyileşmiş bölgelerde tekrarlanan iyileşme ile ilgili sınırlamalar bulunması, ilaç salınım sistemlerinde kullanılan ısıya duyarlı bazı polimerlerin biyolojik olarak bozunmama, parçalanma ve lokal ısı kontrolü altında kontrollü ilaç salımı gerçekleştirme gibi sınırlamaları akıllı polimerlerin kullanımlarında bir dezavantaj oluşturmaktadır [30].

Akıllı polimerlerin kullanım alanları, avantaj ve dezavantajları, akıllı polimer teknolojilerindeki son gelişmelerle ilgili çalışmalar oldukça sınırlı ya da tek bir alana (kullanım alanına) odaklanmaktadır. Bu durum, akıllı polimerler konusundaki güncel gelişmelerin takip edilmesini ve farklı alanlara uyarlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada; akıllı polimer teknolojilerindeki son gelişmeler mevcut çalışmalar doğrultusunda incelenecek, polimerlerin akıllı malzeme olarak kullanımının avantajları, dezavantajları, akıllı polimer teknolojilerindeki son gelişmelerin ışığı altında değerlendirilecektir. Bu çalışma ile akıllı polimerlerin mevcut kullanım alanlarına ek olarak gelecekteki potansiyel uygulamalarının belirlenmesi, akıllı polimer teknolojilerindeki güncel gelişmelerin izlenmesi, akıllı polimerler konusunda temel bir sınıflandırmanın oluşturulması, literatürün derlenmesi, konu hakkında çalışanlar ve konuya ilgi duyanların başvuracağı Türkçe bir kaynak oluşturulması amaçlanmaktadır.

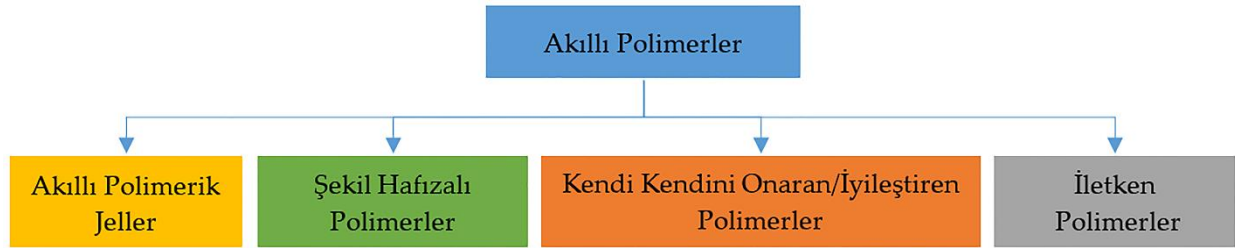
2. AKILLI POLİMERLER ve SINIFLANDIRILMASI (SMART POLYMERS and THEIR CLASSIFICATION)

Akıllı malzemeleri tanımlamada kullanılan standart bir tanım yoktur. Akıllı malzemeler için en yaygın kabul gören tanımlama, malzemenin dışsal bir uyarana tepki olarak özelliklerinin birini veya daha fazlasını öngörülebilir ve kullanışlı bir şekilde değiştiren bir malzemeyi belirtmesidir [31] Zeki malzemeler ya da aktif malzemeler şeklinde de isimlendirilen akıllı malzemeler terimi, eşsiz özelliklere sahip bir grup malzeme grubunu ifade etmektedir [32] Addington ve Schodeck'e [33] göre; bir malzemenin akıllı malzeme olup olmadığı:

- **Aciliyet:** Gerçek zamanlı olarak uyarılara tepki verme
- **Geçicilik:** Birden fazla çevre durumuna tepki verebilme
- **Kendini harekete geçirme:** Zekâ, malzemenin dışından değil, dahili bir hareket ile

- **Seçicilik:** Uyarılara verdiği tepkiler ayrık ve öngörülebilir
- **Doğrudanlık:** Uyarılara verdiği tepkileri lokal olarak etkinleştirme

incelenerek ayırt edilebilir. Farklı kullanım ve uygulama alanları, polimer türleri dikkate alındığında, akıllı polimerleri sınıflandırmak oldukça zordur. Ancak bugüne kadar yapılan bilimsel çalışmalar ve kullanım alanları göz önünde bulundurulduğunda, akıllı polimerleri Şekil 1’de gösterildiği gibi dört temel başlık altında ele alarak incelemek mümkündür. Buna göre akıllı polimerler, (i)akıllı polimerik jeller, (ii)şekil hafızalı polimerler, (iii)kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler ve (iv)uyarılara duyarlı polimerler şeklinde sınıflandırılabilir. Her ne kadar konuyu daha anlaşılır hale getirmek adına böyle bir sınıflandırma yöntemi seçilmiş olsa da akıllı polimerler aslında birbirleriyle oldukça güçlü bir etkileşime ve bazı benzer özelliklere sahip olan malzemelerdir.



Şekil 1. Akıllı polimerlerin sınıflandırılması

Figure 1. Classification of smart polymers

3. AKILLI POLİMERİK JELLER (SMART POLYMERIC GELS)

Hidrojeller, fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlanabilen üç boyutlu ağ yapı özelliğine sahip polimerlerdir. Hidrojeller, hidrofilik fakat çapraz bağlı yapıları nedeniyle polimeri çözmeden, sudaki kuru ağırlıklarının binlerce katına kadar büyük miktarda suyu emen üç boyutlu (3B) doğal veya sentetik polimerik ağlar şeklinde de tanımlanabilir [4, 34]. Bir jelin hidrojel olarak tanımlanabilmesi için kendi ağırlığının en az %20'si kadar su absorplayabilmesi gerekmektedir [35]. Genel olarak hidrojeller, su ile etkileştiklerinde çözünmez ve çözücüye içine alarak şişerler. Bu durumun gerçekleşmesi, polimer zincirinde yer alan hidrofilik özelliğe sahip grupların varlığı ve ağ şeklindeki gözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır [36]. Sahip olduğu su tutma kapasitesi, yumuşak ve esnek yapıları ile hidrojeller canlı dokulara benzerlik göstermektedir. Suda çözünen maddeler için geçirgen olmaları, insan vücudu ile uyumlu olmaları, su ile etkileşip şiştiğinde yumuşak ve düşük sürtünmeye sahip olmaları, ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilmeleri, yüksek su tutma kapasiteleri hidrojellerin en önemli avantajları arasında yer almaktadır. Bunun yanında hidrojellerin zayıf mekanik dayanıma sahip olması, mukavemet gerektiren alanlarda (kemik dokusu gibi) kullanımını kısıtlamaktadır [37]. Hidrojellerin kullanım alanları; kontakt lensler, yapay tendon materyalleri, biyosensörler, yüzey örtü malzemeleri, yapay kas, yapay deri, ilaç salım sistemleri, estetik cerrahi, tarımda akıllı sulama sistemleri, ağır metal giderimleri vb. şeklinde sıralanabilmektedir [30-38].

Akıllı hidrojeller, çevresel koşullarda küçük dış değişikliklere (uyarılara) yanıt olarak ani tersinir hacim faz geçişlerine veya sol-jel faz geçişlerine maruz kalan hidrojeller olarak tanımlanır. Geleneksel hidrojellere kıyasla akıllı hidrojellerin bu tepkilere yanıtı daha hızlıdır. Akıllı hidrojeller için literatürde çok farklı sınıflandırma yöntemi mevcuttur. Ancak yaygın olarak akıllı hidrojeller; (i) uyarıcıya duyarlı şekil değiştiren hidrojeller (sıcaklığa, Ph vb.) (ii) sıvı kristalli hidrojeller şeklinde iki ana gruba ayrılmaktadır [39].

3.1. Uyarıcıya duyarlı akıllı hidrojeller (Stimuli sensitive smart hydrojels)

Uyarılara duyarlı polimerler, sıcaklık [40] mekanik stres [41] manyetik/elektrik alan [42] nem

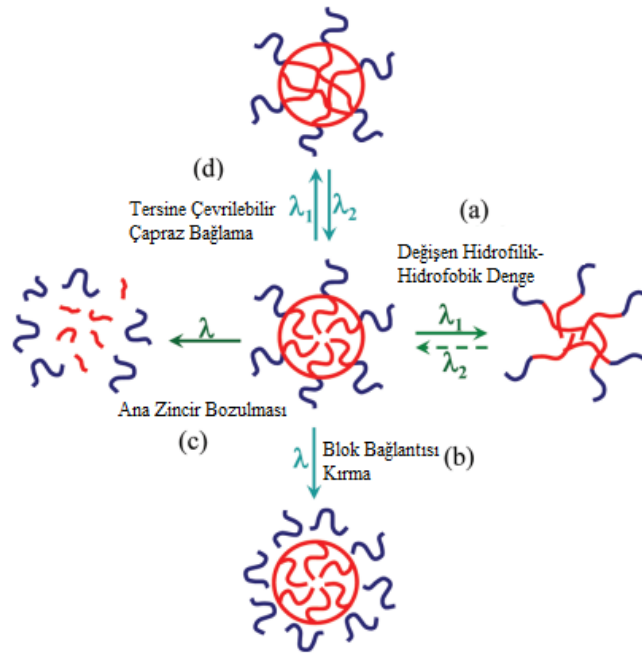
dalgalanmaları, pH [43] bazı küçük moleküller (CO₂ vb.) ve bazı biyomoleküller (glikoz vb.) gibi dış parametrelere tepki veren akıllı polimerlerdir. Dış uyarılara verilen tepki, polimerin şekil, renk ve çözünürlüğündeki fiziksel veya kimyasal bir değişiklik olabilmektedir [15, 44-45]. Bu tür akıllı polimerler, biyoloji ve tıp alanlarında birçok uygulamada potansiyel kullanıma sahiptirler. Örneğin; sensör ve biyosensör olarak kontrollü ilaç dağıtımında [45-46] çevresel iyileştirmede [47] ve kemo-mekanik aktüatörlerde [48] yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Uyarıcıya duyarlı akıllı hidrojel, programlanabilir doğası gereği tipik hidrojellerden ayrılmaktadır. Uyarılara duyarlı hidrojel, ışık, sıcaklık, kimyasallar, pH, elektrik sinyali gibi dış uyarılara yanıt olarak şekillerini değiştirebilmektedir. Uyarılara duyarlılıkları, yüksek hidrofilik özellikleri, moleküllerin hızlı difüzyon yetenekleri, biyoyumlulukları ve aynı zamanda yumuşak yapıları nedeniyle birçok farklı uygulamada tercih edilmektedir. İlaç/gen dağıtım sistemleri, biyosensörler, sıvı kontrolü, aktüatörler, hücre kültürü, algılama uygulamaları, ayırma işlemleri başlıca kullanım alanları olarak karşımıza çıkmaktadır [30-31]. Bu uygulamaların çoğunda, uyarın hidrojelini şişme derecesini etkileyen moleküler bir değişime (iyonizasyon, çapraz bağlanma) neden olur.

3.2. Işığa duyarlı akıllı hidrojel (Light sensitive smart hydrogels)

Sıcaklık dışında, uyarılara duyarlı polimerlerin ışık ve pH'a duyarlı türleri üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin; iyonize olabilen fonksiyonel gruplara sahip pH'a duyarlı polimerler, çevresel pH değişikliklerine bağlı olarak proton bağışlayabilen veya proton kabul edebilen özelliği sahiptir. Bazı yaygın örnekler, akrilik asit (AAc) [49-50] ve N,N-dimetilaminoetil metakrilattır (DMAEMA) [51-52]. Işığa duyarlı monomerler hem sıcaklık hem de ışık duyarlılığı sergileyen malzemeleri üretmek için de kullanılabilir. Buna yaygın bir örnek azobenzendir [53-54]. Çoğu durumda bu polimerlerin tepkisi, polimere dahil edilen ışığa duyarlı moleküllerin ışıkla tetiklenen izomerizasyonu veya ışıkla tetiklenen iyonizasyonu ile gerçekleşmektedir. Benzer şekilde; biyolojik olarak duyarlı sistemlerden de, örneğin, enzime [55] ve glikoza [56] gibi biyolojik yapılarda doğal olarak mevcut olan uyarılara yanıt verme özelliğine sahip polimerler üretilebilir [57].

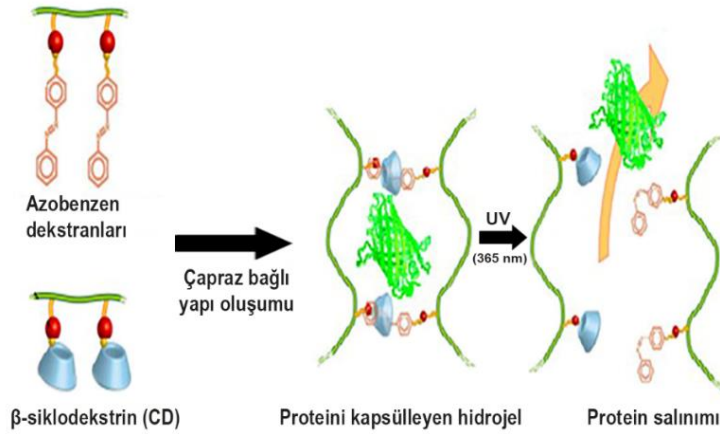
Zhao [58] blok kopolimer misellerinin foto-indüklenmiş bozulmasına yol açan temel mekanizmalar geliştirmiştir. Geliştirilen bu mekanizmalar biyomedikal uygulamalar için çok önemli olan uyarın dalga boyu sorununa çözümler sunmuştur. Foto-tepki blok kopolimerlerinin kendi kendine montajı yoluyla oluşturulan polimer miseller veya veziküller, kontrollü ilaç dağıtımını için taşıyıcılar olarak kullanılabilir. Foto kontrollü polimer miseller için genel mekanizma Şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde görüleceği gibi malzemeler ışığa maruz kaldığında, foto kromik gruplarla modifiye edilmiş blokta çözünürlük değişiklikleri meydana gelir ve bunun sonucunda miseller çözülür. Birinci yaklaşım (Şekil 2a), blok kopolimerlerin (BKP) hidrofilik-hidrofobik dengesinin optik olarak kaydırılmasına dayanmaktadır. Bu yaklaşımda; misel içinde hidrofobik bloğun polaritesinde (veya suda çözünürlüğünde) bir artışla sonuçlanan bir fotokimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu değişiklik, hidrofilik-hidrofobik dengeyi miselin kararsızlaşmasına doğru kaydırır ve böylece sulu çözeltide çözülmeye yol açar. İkinci yaklaşımda (Şekil 2b), bir foto reaksiyon, hidrofilik ve hidrofobik blokların birleşimini basitçe keserek misel bozulmasına yol açar. Üçüncü yaklaşım (Şekil 2c), BKP miselinin hızlı foto-indüklenmiş bozulmasını sağlayan hidrofobik bloğun ana zinciri boyunca tekrar tekrar foto-parçalanabilir birimlerin yerleştirilmesinden oluşur. Dördüncü yaklaşımda (Şekil 2d) ise, BKP misellerinin tamamen optik stabilizasyonu ve dengesizleştirilmesi için tersinir bir foto çapraz bağlama reaksiyonunu göstermektedir. Blok kopolimerler, özellikle misel stabilitesinin gerekli olduğu durumlarda yararlıdır. Reaksiyon tersine çevrilip farklı bir dalga boyu kullanıldığında, foto-indüklenmiş çapraz bağlanma (misel oluşumu) ve foto-indüklenmiş kararsızlaştırma (misel yapının bozulması) mümkün olabilmektedir.



Şekil 2. Çeşitli tipte ışığa duyarlı blok kopolimer miseller (a-d) şematik gösterimi [58]

Figure 2. Schematic representation of various types of photosensitive block copolymer micelles (a-d) [58]

Peng ve ark. [13] tarafından çapraz bağlanma, bir proteinin salınımını kontrol etmek için dekstran hidrojellerine uyarlanmış ve konak-misafir molekülleri dekstran omurgasına bağlanmıştır. Trans formunda, konak-konuk kompleksi oluşturulmuş, böylece dekstranın etkin bir şekilde çapraz bağlanması ve hidrojel oluşumu sağlanmıştır. Sistemde yeşil floresan proteini (GFP) kapsüllenmiştir. Çapraz bağlı sistemde, GFP jelin içinde kalır, ancak UV ışık ışınımından sonra GFP jelden difüze olabilir ve serbest bırakılır. Peng ve ark. tiyol-maleimid reaksiyonunu kullanarak dekstranlar, azobenzen (AB) veya β -siklodekstrin (CD) parçaları ile işlevselleştirmiştir. Amaçları bu polimerleri proteinlerin ışık kontrollü salımı için supramoleküler olarak çapraz bağlanmış bir hidrojelin yapı taşları şeklinde kullanmaktır. Sistemin mekanizması temel olarak şu şekilde gerçekleşmektedir: (i) azobenzenler (AB) trans konfigürasyonundayken jel oluşumunu indükler, (ii) UV ışığı (365 nm) ile ışınlamadan sonra azobenzen kısımları trans cis konfigürasyonlarına izomerleşir, (iii) bu izomerleşme çapraz bağlantı noktalarının ayrılmasına neden olur ve (iv) hapsedilmiş proteinin ortama göç etmesine izin verir. Şekil 3'te yukarıda açıklanan sistem şematik olarak verilmiştir. Bu strateji çapraz bağlı formda polimer ağının dışına yayılmayan, büyük moleküllere (yani protein, DNA veya yüksek moleküler ağırlıklı bir ilaç) uygun olarak geliştirilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 3. Trans yapıda bulunan jelden ışığa duyarlı protein salınımının şematik gösterimi [13]

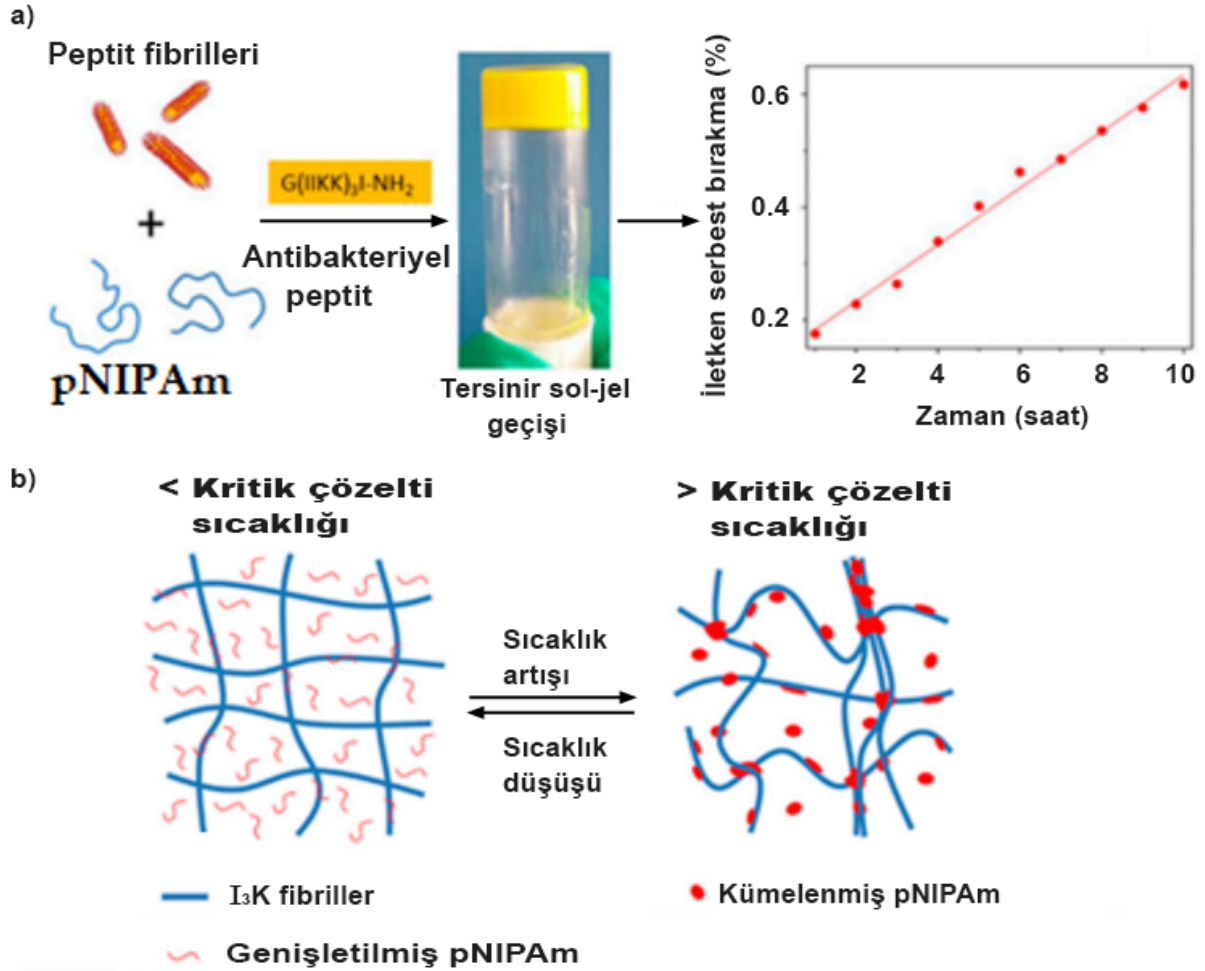
Figure 3. Schematic representation of photosensitive protein release from the trans-structured gel [13]

3.3. Sıcaklığa duyarlı akıllı hidrojeller (Temperature sensitive smart hydrogels)

Sıcaklık, uyarılara duyarlı polimerlerde üzerine en fazla çalışma yapılan alanlardan biridir. Sıcaklıktaki değişikliklerin dışarıdan müdahalesiz bir şekilde uygulanabilmesi sıcaklığa duyarlı polimerleri ilgi odağı haline getirmiştir. Bazı polimerler daha "düşük kritik çözelti sıcaklığı" (LCST) sergiler. Düşük kritik çözelti sıcaklığı, sıcaklıkla indüklenen (sıcaklık kaynaklı) karışım gidermenin meydana geldiği en düşük sıcaklıktır [59]. LCST'nin altındaki sıcaklıklarda, sistem her oranda tamamen karışabilir. LCST'nin altında polimer zincirleri ve solvent molekülleri homojen olarak karışmış fazdadır. LCST'nin üzerinde ise faz ayrımı entropik olarak yönlendirilen bir işlem yoluyla gerçekleşir. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklık değişimlerine maruz kaldıklarında şişme özelliklerini değiştirebilme yeteneğine sahiptir. Düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ve yüksek kritik çözelti sıcaklığı (HCST) olmak üzere, sıcaklığa karşı farklı davranışa sahip iki tür hidrojel mevcuttur. Sıcaklık artışı, LCST'de şişmeyi azaltırken, HCST ise şişmeyi artırır [27]. Sıcaklığa duyarlı akıllı hidrojeller, ağ yapılarını, kinetiklerini, geçirgenliklerini, mekanik kuvvetlerini ve yüzey özelliklerini ortamın sıcaklığına göre değiştirir. LCST'den daha düşük sıcaklıklarda sıvı, hidrojelin hidrofilik kısmı ile etkileşir ve hidrojen bağları oluşturur. Bu etkileşim jel şişmesini artırır. Ancak sıcaklık yükselip LCST'den daha yüksek sıcaklıklara çıktığında, hidrofobik etkileşimler güçlenir ve hidrojen bağları azalır. Bu fenomen, interpolimer zincir birleşiminden dolayı jelin büzülmesi şeklinde açıklanabilir [32].

Poli(N-izopropilakrilamid) (pNIPAm), $\sim 32^{\circ}\text{C}$ 'de bir LCST sergileyen ve üzerinde en çok çalışılan sıcaklığa duyarlı polimerlerden biridir [60-61]. Çözelti sıcaklığı LCST'nin üzerine çıktığında, pNIPAm zincirleri uzatılmış (çözölmüş) rastgele bir bobinden kompakt (çözölmemiş) bir küresel konformasyona geçiş yapar [62]. Polimer zincirlerinin, bobin şeklinden (çözölmüş) globüle (çözölmemiş) geçişi, polimer bileşimi ayarlanarak termodinamik olarak kontrol edilebilir. Polimerin sırasıyla bir hidrofobik veya hidrofobik monomer ile kopolimerizasyonu, LCST'nin daha yüksek veya daha düşük sıcaklığa kaymasını sağlamaktadır [63-64]. Saf pNIPAm hidrojelleri genellikle sınırlı bir ilaç yükleme kabiliyetine sahiptir ve hidrojellerdeki basit fiziksel etkileşim kuvvetleri nedeniyle sürekli bir ilaç salınımı için uygun değildir. Bu durum ilaç dağıtımındaki uygulamalarını büyük ölçüde engellemektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla Cao ve ark. [65] I₃K peptidini pNIPAm ile karıştırarak hibrit bir hidrojel üretmiştir (Şekil 4a). Bu sistemde, sıcaklık 33°C 'nin üzerine çıktığında bir 3D hidrojel ağı oluşturmak için I₃K kendinden montajlı fibriller, pNIPAm ile karıştırılmıştır. Hidrojen bağlanması, hidrofobik etkileşim ve sterik engel gibi fiziksel etkileşimler tarafından yönlendirildiği için bu sol-jel prosesi sıcaklık değişimi ile tersine çevrilebilir özellik göstermektedir (Şekil 4b). Çalışmada; model ilaç olarak antibakteriyel peptit G(IKK)₃I-NH₂ kullanılmıştır. İlaç, daha düşük bir sıcaklıkta doğrudan I₃K/PNIPAM karışık çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra jelleşmenin gerçekleşmesi ve model ilacın kompozit hidrojel içinde kolayca kapsülmesi için sıcaklık 33°C 'nin üzerine çıkartılmıştır. Bu ilaç yüklü hidrojel yüksek sıcaklıktaki suya konulduğunda,

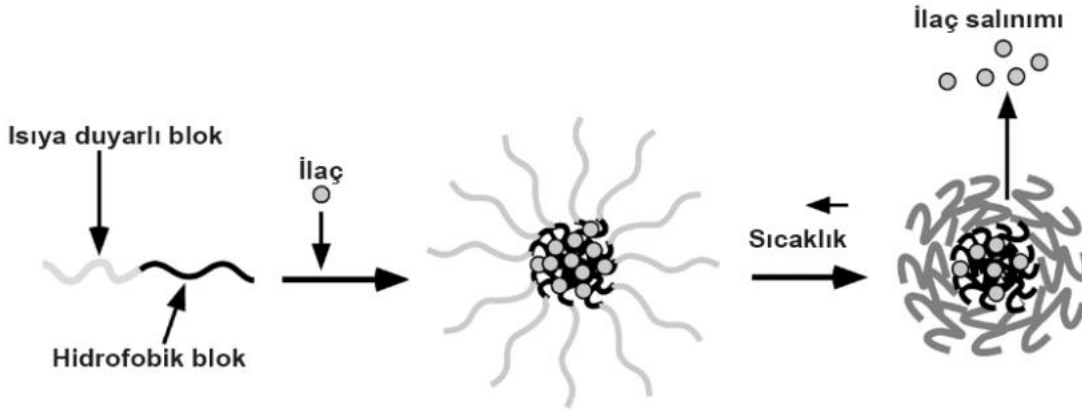
G(IKK)₃I-NH₂ hidrojelden sürekli ve doğrusal bir şekilde salınabilir. Bu kompozit sistem, PNIPAM'ın sıcaklığa duyarlı faz geçişini ve peptit fibrillerinin ilaç yüklemeye yeteneğini birleştirerek kontrollü ilaç salımı ve termo-ters çevrilebilirlik gibi avantajlar sunmaktadır. Farklı şekillerde kompozit hidrojellerin geliştirilebilmesi pratik ilaç salınım uygulamaları için son derece umut vericidir.



Şekil 4. a) Termotersinir peptit/pNIPAm karışık hidrojellerinin hazırlanması ve kontrollü salım için antibakteriyel peptit G(IKK)₃I-NH₂'nin yüklenmesi, b) pNIPAm LCST'nin altında veya üstünde sıcaklıkta I₃K/pNIPAm ağlarının önerilen durumlarının şematik diyagramları [65]

Figure 4. a) Preparation of thermoreversible peptide/pNIPAm mixed hydrogels and loading of antibacterial peptide G(IKK)₃I-NH₂ for controlled release, b) Schematic diagrams of the proposed states of I₃K/pNIPAm networks at temperature above or below the pNIPAm LCST [65]

Sıcaklığa duyarlı akıllı hidrojellerin birçoğu (örneğin; homopolimer ve kopolimer NiPAAM) biyolojik olarak parçalanmamaktadır [66]. Biyomedikal uygulamaları için bazı hidrojellerin biyolojik olarak parçalanabilmesi istenmektedir. Bu amaçla; Nakayama ve ark. [33] kontrollü ilaç salımı için termal olarak duyarlı, biyolojik olarak parçalanabilen polimerik miseller hazırlamışlardır. Araştırmacılar, suda çözünmeyen ilaçları sisteme dahil etmek için misellerde hidrofobik bir blok kullanmışlardır. Bu sayede biyolojik olarak parçalanabilen, kontrollü boyutlara ve 40 °C civarında bir LCST'ye ve faz geçiş sıcaklıklarına sahip hidrofobik polimerik miseller üretmişlerdir. Isıya duyarlı blok LCST'nin altındaki sıcaklıklarda miselin dış kabuğunu oluşturur. Ancak LCST'nin üzerindeki sıcaklık artışıyla beraber blok giderek hidrofobik hale gelerek küçülür ve salınım gerçekleşir. Şekil 5'te sıcaklık artışına bağlı olarak polimer miselden ilaç salınımı şematik olarak gösterilmiştir.



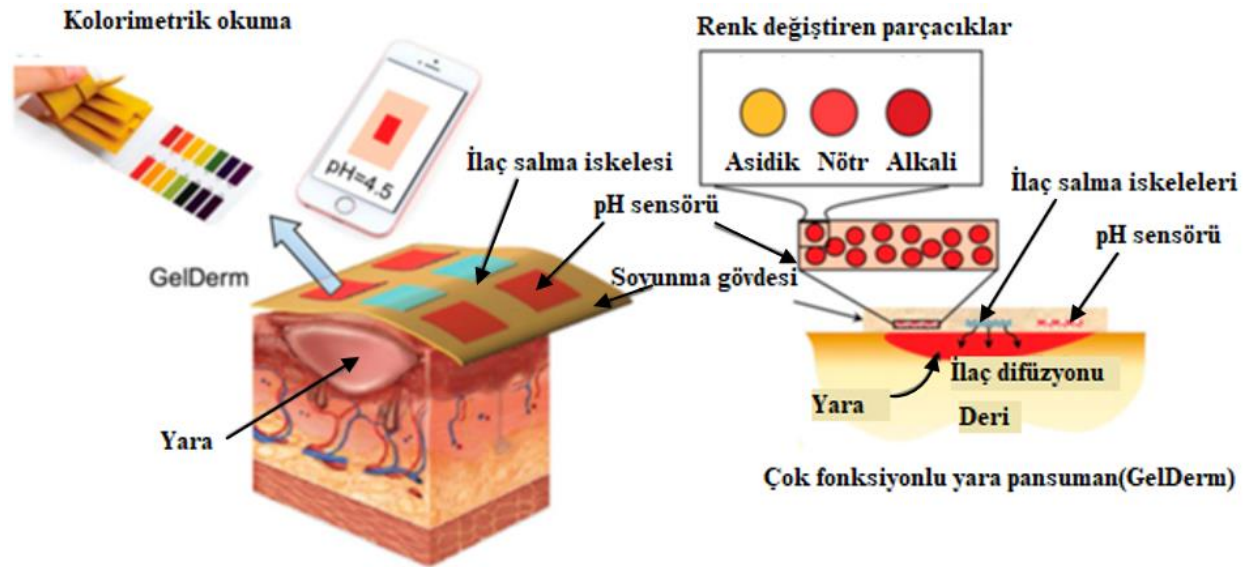
Şekil 5. Sıcaklık artışına bağlı olarak polimer miselden ilaç salınımı [33]

Figure 5. Drug release from polymer micelle due to temperature increase [33]

3.4. pH duyarlı akıllı hidrojeller (pH sensitive smart hydrogels)

pH'a duyarlı polimerler omurga yapılarında iyonlaşabilen gruplar içeren polielektrolit yapıdadırlar. Buldukları ortamın pH'ındaki bir değişikliğe tepki olarak hacimlerini değiştirebilme yeteneğine sahiptirler. Çevresel pH değişikliklerine tepki olarak protonları kabul edebilir veya serbest bırakabilirler. Çok küçük pH değişikliklerini (10^{-5} pH kadar) dakikalar içinde tespit edebilmekte ve yüksek hassasiyetle önemli ölçüde şişebilmektedirler [67-68]. pH'a duyarlı bir hidrojin iyonizasyon derecesi (pKa veya pKb), pH'taki değişikliklere göre değişir. Polimer zincirinin net yükündeki bu değişiklik, hidrojin elektrostatik itici kuvvetler nedeniyle hacim deformasyonuna uğramasına neden olmakta ve bu durum büyük bir ozmotik şişme kuvveti yaratmaktadır [4, 34]. Süreci yöneten ana fenomen, sulu ortamdaki pH değişimlerinden dolayı hidrojen iyonlarını ayrıştırma ve ilişkilendirme yeteneğidir. Bu protonasyon-deprotonasyon tersine çevrilebilir olduğundan, hidrojel şişmesi-büzülmesi ortamdaki çözeltinin pH'ı değiştirilerek kolayca tersine çevrilebilir [34- 36].

pH'a duyarlı akıllı hidrojeller, geniş ölçüm aralıkları nedeniyle pH algılamasına bağlı olarak geliştirilen sistemler için umut vericidir [67-68]. pH'a duyarlı hidrojel tabanlı sensörlerin küçültülebilir olması ve mikro sistemlerle birleştirilebilmesi [69-70] ilaç sanınım sistemleri, epidermal yara izleme, ilaç salma kemoterapisi, mide ve bağırsağa ilaç dağıtımı gibi biyomedikal uygulamalar için önemli bir kullanım potansiyeli oluşturmaktadır. pH'a duyarlı hidrojellerin yara durumunu izleme ve aynı anda ilacı salma kabiliyeti yakın zamanda Bahram ve ark. [71] tarafından rapor edilmiştir. Çalışmada, pH'a duyarlı hidrojel, antibiyotik ajanları serbest bırakmış ve pH saptamasını bir gösterge şeklinde kullanarak yara bölgelerinin bakteriyel enfeksiyonları izlenmiştir (Şekil 6). Şekil 6'da şematize edilen pH'a duyarlı hidrojel, radikal kopolimerizasyon yoluyla poli(N-izopropilakrilamid-koakrilik asit) üretilmiştir. Hidrojel, yaranın 14 gün boyunca sahip olacağı pH (6.7-7.9) aralığına bağlı olarak, farklı oranda salınımı yapılacak olan sığır serum albümini (BSA), vasküler endotelial büyüme faktörü ve epidermal büyüme faktörü ile yüklenmiştir. Sistemde, büyüme faktörlerinin serbest bırakılması, yara pH'ındaki bir artışla artacak şekilde ayarlanmıştır. Büyüme faktörleri ile yüklenen hidrojel, murin eksizyonel yara modelinde test edilmiş ve geleneksel sürekli salım büyüme faktörü tedavisine kıyasla yara iyileşmesinde bir artış gösterdiği görülmüştür. Bakteriyel enfeksiyonları tespit etmek için hidrojel doğruluğu, ticari sistemlerle karşılaştırılabilir niteliktedir. Çalışmada akıllı telefonlardan yara koşullarının okunması ve takibi için faydalanılmıştır.



Şekil 6. Yaraları izlemek ve iyileştirmek için kullanılan yara örtüsünün şeması ve pH'a duyarlı ilaç salma sistemi [71]

Figure 6. Diagram of dressing and pH sensitive drug delivery system used to monitor and heal wounds [71]

3.5. Sıvı kristalli hidrojel (Liquid crystalline hydrogels)

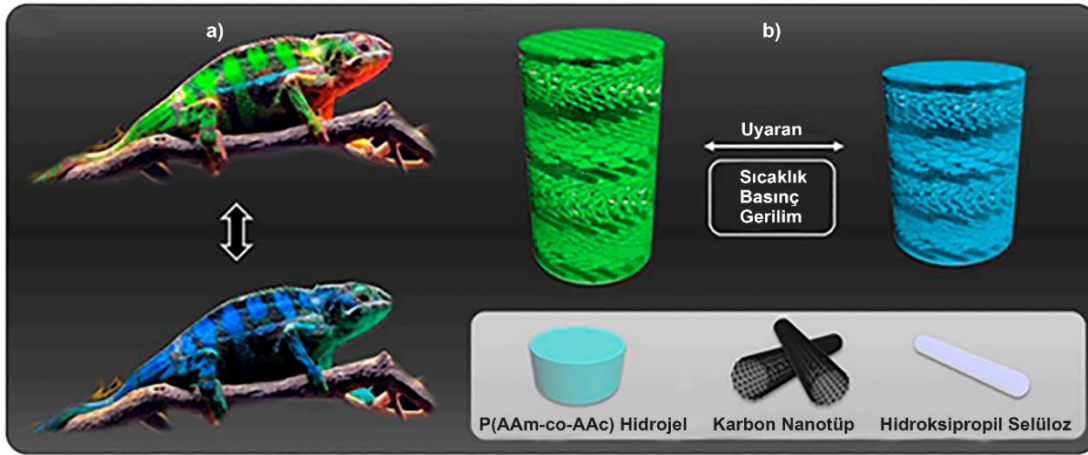
Sıvı kristal elastomerler (LCE'ler), tersinir mezomorfik-izotropik faz geçişlerine maruz kalabilen, ana zincir veya yan zincirinde sıvı kristal birimleri içeren elastik polimer ağlardır. Sıvı kristal alanlar tipik olarak birbirlerine göre rasgele yönlendirilir ve bu nedenle sıvı kristal çoklu alanlar olarak isimlendirilir. Bir sıvı kristal elastomer ağının oluşumu sırasında dışarıdan harici bir manyetik alan, germe kuvveti vb. uygulanarak sıvı kristal alanlar belirli bir yönde hizalanabilirler [37-38]. Polimer zincirlerinin hizalandığı bu durum "sıvı kristalin monodomen" olarak adlandırılır. Bu yapılar zincirlerin gerdirilmiş hali olarak düşünülebilir. Polimer belli bir sıcaklık değerinin üzerinde ısıtıldığında zincir anizotropisi azalarak büzülme gerçekleşir [39, 72]. Polimer belli bir sıcaklık değerinin altına soğutulduğunda ise orijinal anizotropik duruma gelir ve uzar.

Sıvı kristal elastomerler ilgi çekici şekil değiştirme davranışlarına sahiptir. Ancak geçiş sıcaklıklarının ayarlanması ve sentezlenmesindeki zorluklar, LCE'lere alternatif malzeme arayışlarına neden olmuştur. 2008'de Mather ve ark.[73] yarı kristal bir polimer ağının benzer bir davranış sergilediğini gösteren önemli bir keşif bildirmiştir. Lendlein ve ark. [74] ise 2010 yılında yayımladıkları çalışmada, iki farklı erime geçiş sıcaklığına sahip yarı kristal bir ağın, sabit bir dış stresin varlığında, farklı şekiller arasında (orijinal şekil, ısıtıldıktan sonra ve soğutulduktan sonra uygulanan çekme kuvvetine bağlı olarak malzemenin kazandığı diğer şekiller arasında) geçiş yapabilen üçlü bir sistem bildirmiştir.

Sıvı kristal hidrojel, biyo-iskeleler, kütle taşıma sistemleri, yumuşak robotik ve optik alanlar gibi uygulamalarda farklı ayarlanabilir özellikleri sayesinde dikkat çekmektedir [75-77]. Zhang ve ark. [78] hidroksipropil selüloz (HPC), termal duyarlı Poli(akrilamit-ko-akrilik asit) (PACA) ve karbon nanotüplerin (CNT) avantajlarını entegre ederek E-cilt için istenen bir selüloz hidrojel modelini üretmişlerdir. Araştırmacılar tarafından; HPC'nin fotonik sıvı kristal yapı oluşturabildiği ve katkı maddeleri ile parlak yapısal renk gösterebildiği, CNT'lerin yapısal rengin doygunluğunu arttırdığı ve PACA'nın polimerizasyondan sonra HPC monte edilmiş yapıyı bulabildiği rapor edilmiştir. Kompozit hidrojin HPC ve PACA yapı iskelesi sayesinde, sıcaklık değişimleri, mekanik basınç ve gerilim dahil olmak üzere farklı uyaranlar altında hacmini veya dahili nano yapıyı değiştirebildiği ve bunları görünür renk anahtarlarına dönüştürdüğü ifade edilmiştir. İletken CNT'ler sayesinde, hidrojin dahili nano yapılarla değişen direnci elektrik sinyali çıktısı şeklinde alınabilmektedir. Böylece, E-derilerden oluşan kompozit hidrojel, elektrik sinyalleri yoluyla çoklu uyaranları nicel olarak geri beslemekle kalmayıp,

aynı zamanda uyaran bölgenin konumunu da renk değişimi yoluyla görsel olarak belirleyebilecektir. Bu özellikler, iletken selüloz sıvı kristal hidrojel, çok işlevli E-derinin tasarımında ve imalatında yeni bir çığır açabileceğini göstermektedir. E-cilt, uyaranlar altında bu ikili yanıt veren mekanizması nedeniyle, sağlık hizmetlerinde ve değişken cihazlarda büyük bir kullanım sahiptir.

Şekil 7'de Bukalemundan esinlenen ve selüloz sıvı kristal hidrojel kullanılarak üretilen çok işlevli bir E-deri örneği verilmiştir. Bukalemun derisi, periyodik guanin nanokristal dizileri içerisindeki kontrol yoluyla rengini değiştirme yeteneğine sahiptir [78]. Bu özelliği taklit etmek için, periyodik nano yapılar kazandırılarak oluşturulan ve akıllı tepki veren polimerlere, ışık yayılımını modüle edebilen akıllı yapısal renk hidrojelleri eklenmiş ve istenilen renk değiştirme özelliği elde edilmiştir [79-80].



Şekil 7. İletken selüloz yapısal renkli hidrojinin şemaları. a) Bukalemunun renk değişimi. b) Nano yapının şeması ve iletken selüloz yapısal renkli hidrojinin bileşimi [78]

Figure 7. Schematics of the conductive cellulose structural colored hydrogel. a) The color change of the chameleon. b) Diagram of nanostructure and composition of conductive cellulose structural colored hydrogel [78]

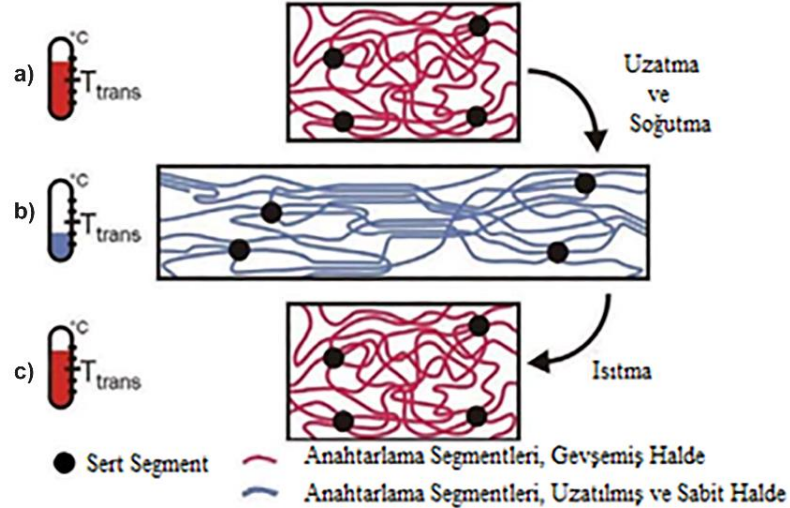
4. ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLER (SHAPE MEMORY POLYMERS)

Şekil hafızalı malzemeler, harici bir uyaranla şekillerini değiştirebilen ve dış uyaran kaldırıldığında ve/veya doğru uyaran uygulandığında önceden tanımlanmış orijinal şekillerini geri kazanma yeteneğine sahip olan malzemelerdir [81-82]. Şekil hafızalı polimerler, şekil değişikliklerini mikroskopik veya makroskopik olarak gerçekleştirebilirler. Şekil değişikliği üretim esnasında aldıkları şekil ile uyarılma sonrası aldıkları şekil arasında değişmektedir. Bu değişiklik genellikle birkaç dönüşüm çevrimi ile sınırlıdır [29]. Polimerlerin yanı sıra seramikler ve metal alaşımlar da şekil hafıza özelliğine sahiptir. Ancak şekil değiştirme ve tekrar orijinal şeklini geri kazanma mekanizmaları birbirinden oldukça farklı şekilde gerçekleşmektedir [81]. Şekil hafızalı alaşımlarda uyaranlar ısı ve manyetik alanla sınırlıyken, şekil hafızalı polimerlerde bunlara ek olarak soğutma, ışık ve kimyasallar da kullanılabilir [83-85].

Genel olarak, şekil hafızalı polimerler dendiğinde ilk akla gelen tek yönlü şekil hafızalı polimerler olsa da, polimerlerde şekil hafıza etkisi "tek yönlü, çift yönlü ya da çok yönlü" olabilmektedir. Tek yönlü şekil hafızalı polimerler iki aktif fazdan oluşmakta ve bir fazdan diğerine geçişi aktive edebilecek bir dış uyaran gerekmektedir. Bu iki fazın biri polimerin başlangıç şeklini ezberleyebilen sabitlik fazı, diğeri ise geçici şekli sabitlemeye izin veren "anahtar fazı" olarak işlev görmektedir. İki faz arasındaki geçiş, dış uyaran tarafından düzenlenen bir "programlama" ve "düzeltme/iyileşme" aşamasından oluşur. Programlama aşaması, sabitlik şeklinden geçici şekli düzeltirken, iyileşme aşaması malzemeyi geçici şekilden sabit şekline geri çevirmektedir [86].

Behl ve ark. [81] termal olarak indüklenen şekil hafızalı polimerlerde, sıcaklığın etkisiyle "programlama" ve "düzeltme/iyileşme" fazları arasındaki geçişi incelemiştirlerdir. Araştırmacılar, malzemenin geçiş sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta şekillendirilmesi ve soğutulmasının polimer zincirlerinin

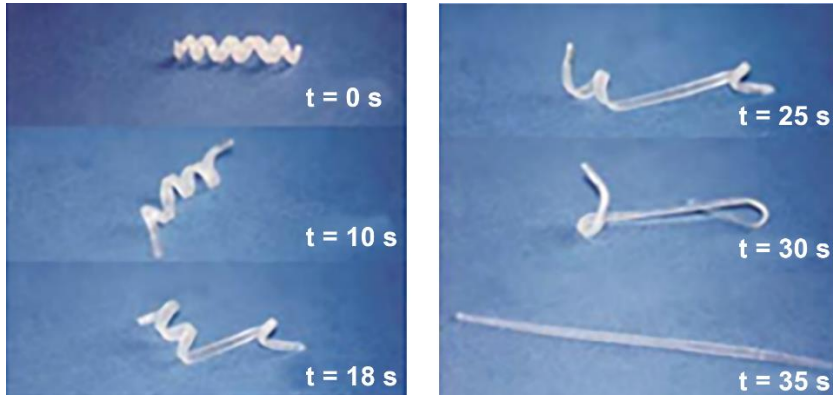
kristalleşmesine yol açtığını bulmuşlardır. Şekil 8’de termal olarak indüklenen şekil hafıza etkisinin moleküler mekanizması şematik olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi; en yüksek termal geçiş sıcaklığı (T_{perm}) ile ilgili alanlar sert segmentler (sert kısım) olarak işlev görmektedir. İkinci en yüksek termal geçiş T_{trans} 'a sahip alanlardaki zincir bölümleri ise moleküler anahtarlar (bir anahtarlama bölümü) olarak işlevine sahiptir. Malzemenin geçiş sıcaklığının üzerinde şekillendirilmesi ve ardından soğutulması, segmentlerin kristalleşmesine yol açar. Geçici şekil, fiziksel çapraz bağlarla sabitlenir. Malzemeyi geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtmak, kristal yapının yeniden erimesine neden olur ve malzeme orijinal şekline geri döner. Şekil hafıza etkisinde, şekil programlama ve şekil kurtarma aşamalarının gerçekleşmesi için malzemenin esnek bir yapıda olması gerekmektedir.



Şekil 8. Termal olarak indüklenen şekil hafıza etkisinin moleküler mekanizması. T_{trans} = Anahtarlama aşamasıyla ilgili termal geçiş sıcaklığı [81]

Figure 8. Molecular mechanism of thermally induced shape memory effect. T_{trans} = Thermal transition temperature associated with the switching stage [81]

Polimerik malzemelerde şekil hafızası etkisini üretebilen birçok uyaran vardır. Örneğin; sıcaklıktaki bir değişikliğin neden olduğu şekil değişikliğine termal olarak indüklenen şekil hafızası etkisi denir [87]. Termal olarak indüklenen şekil hafızalı elastik polimerlerde uygun uyaranlara duyarlı moleküler anahtarlar ve ağ noktaları bulunur. Ağ noktaları, polimer ağının kalıcı şeklini belirler ve fiziksel (moleküller arası etkileşimler) veya kimyasal (kovalent bağlar) nitelikte olabilir. Şekil hafızalı polimerlerin en bilinen ticari uygulamaları arasında, kablo endüstrisinde kullanılan ısıyla büzüşebilen borular, ambalaj için kullanılan ısıyla büzüşebilen etiketler ve büzgülü oyuncaklar sayılabilir. Biyomedikal ve havacılık alanlarındaki diğer yüksek katma değerli uygulamalarda kullanımı da aktif olarak araştırılmaktadır [88-90]. Lendlein ve ark. [91] şekil hafızalı polimerlerin performansını incelemiştir. Çalışmada, Şekil 9’da gösterildiği gibi çubuk şeklinde kalıcı bir şekle sahip olan malzeme programlama sırasında spiral bir geçici şekle deforme olmuştur. Malzeme 70 °C’lik sıcak havanın etkisi altında, trans anahtarlama sıcaklığına ulaşmış ve kalıcı şeklini geri kazanmıştır. Oligo(«-kaprolakton) dimetakrilatlar ve n-bütül akrilat bazlı polimer ağlarından oluşan sistem, mükemmel şekil hafızası özelliği göstermiştir. Önemli yapısal parametreler olan oligo(«-kaprolakton) dimetakrilatın moleküler ağırlığı ve n-bütül akrilatın komonomer içeriği, ağların makroskopik özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemiştir. Şekil hafızalı polimer ağlarının çok yönlülüğü ve potansiyel olarak bileşenlerin biyoyuymuluğu farklı alanlarda, özellikle biyomedikal sektöründe sayısız yeni uygulamanın gerçekleştirilmesi için oldukça umut vericidir.



Şekil 9. Polimer ağlarının makroskopik şekil-hafıza etkisini gösteren bir dizi fotoğraf. Kalıcı şekil bir çubuktur, geçici şekil bir spiraldir. Fotoğraflar, 70 °C'de geçiciden kalıcı şekle geçişi göstermektedir [91].

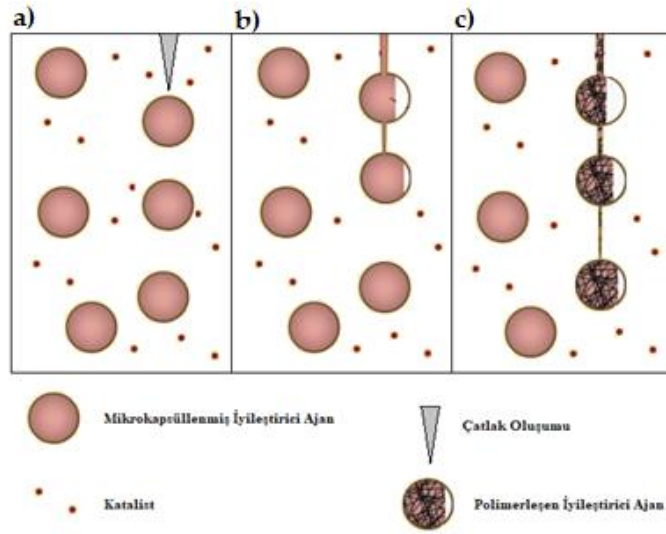
Figure 9. A series of photographs showing the macroscopic shape-memory effect of polymer networks. The permanent shape is a stick, the temporary shape is a spiral. Photos show transition from temporary to permanent form at 70 °C [91].

5. KENDİ KENDİNİ ONARAN/İYİLEŞTİREN POLİMERLER (SELF-HEALING POLYMERS)

Doğal malzemelerde olduğu gibi, insan yapımı malzemelerde de hasarın oluşması kaçınılmaz bir gerçekliktir. Bir sistemin maruz kaldığı hasarın miktarı zamana (yaşlanma gibi yorgunluk hasarı) ve tek seferlik olumsuz durumlara (darbe veya çizilme gibi ani olay hasarı) bağlıdır [92-93]. Bu nedenle hasar, malzemenin orijinal işlevselliğinin zarar görmesine neden olan, moleküler veya makro ölçekte meydana gelebilen istenmeyen değişiklikler olarak tanımlanabilir. Kendi kendini onaran/iyileştiren malzemeler, herhangi bir hasar durumunda özerk veya uyarılmış onarım kavramını uygulayarak yapıların veya sistemlerin ömrünü uzatmayı amaçlar. Bu nedenle, kendi kendini onaran/iyileştiren malzemeler, herhangi bir hasar durumunda kendi kendini otomatik olarak onarma/iyileştirme özelliğine sahip uzun ömürlü mühendislik malzemeleri olarak tanımlanabilir. Kendi kendini onaran/iyileştiren malzemeler, biyolojik sistemlerdeki kendi kendini onarma özelliğinden yola çıkan ve doğadan ilham alan araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [86]. Dry [94] 1996 yılında yayımladığı bir çalışmada, bir beton matrise sıvı yapıştırıcı içeren içi boş cam elyafları dahil etmiş ve böylece hasarı iyileştirme özelliği elde etmiştir. Öncü niteliğinde olan bu çalışmadan sonra hasarı önlemekten ziyade iyileştirebilen polimer kompozitler tasarlama konusuna olan ilgi her geçen gün daha da artmıştır.

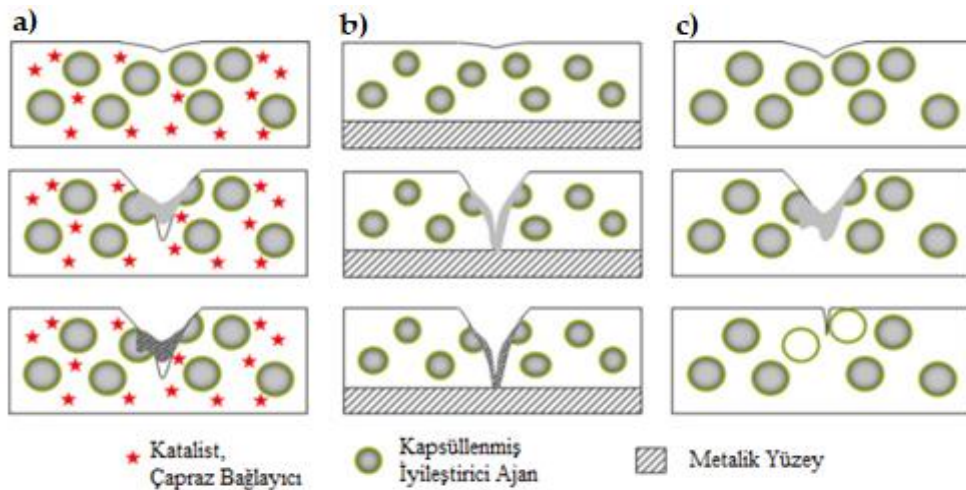
Kendi kendini onaran/iyileştiren polimerlerin bir kısmı malzeme özelliklerini tamamen özerk olarak geri kazanabilirken, bir kısmı geri kazanım sürecini başlatmak için ısı, UV ışığı [95] elektrik ve nem aktivasyonu [92] gibi harici bir uyarana ihtiyaç duymaktadır. Malzeme özelliklerini özerk olarak geri kazanabilen kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler içsel ve dışsal olarak kendi kendini iyileştirebilme özelliklerine göre iki kategoride sınıflandırılmaktadır [95-97].

Dışsal olarak kendi kendini iyileştirebilen polimerlerde, iyileştirici ajan (monomer, oligomer, çözücü vb.) izole edilmiş ayrı bir faz (kap, kapsül, lif, damar ağı, nano taşıyıcı vb.) içerisinde sisteme dahil edilmektedir. Malzemenin hasarı iyileştirme yeteneği iyileştirici ajan varlığıyla gerçekleşmektedir [95, 98-99]. Benzer bir mekanizmanın verildiği Şekil 8'den görülebileceği gibi; kompozit matris içerisine, mikrokapsüllü bir iyileştirici ajan ve iyileştirici ajanı polimerize edebilen bir katalizör gömülmüştür. Sistemin temel çalışma mekanizması; hasara bağlı olarak matriste çatlaklar meydana gelir (Şekil 10a), çatlak mikrokapsülleri yırtarak kılcal etki yoluyla iyileştirici maddeyi çatlak düzlemine bırakır (Şekil 10b) ve iyileştirici ajan katalizörle temas ederek reaksiyona girer, çatlak bölgesini kapatan polimerizasyon gerçekleşir (Şekil 10c). Bu dışsal konseptte, ana avantaj, hasar meydana geldiğinde kapsüllerin yırtılması ve içerdiği iyileştirici ajanın serbest bırakılması sonucu lokalize bir tepki sunmasıdır.



Şekil 10. Kapsüllemiş iyileştirici ajanın çatlak onarma mekanizması
Figure 10. Crack repair mechanism of encapsulated healing agent

Dışsal kendi kendini iyileştirebilen polimerlerde, gömülü sıvı iyileştirme ajanlarına dayanan farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bu yaklaşımların üç ana örneği Şekil 11’de verilmiştir [100]. İyileştirici ajanın kapsülendiği ve katalizörün matris içinde dağıldığı iki ajanlı bir sistem Şekil 11a’da verilmektedir. Hasar meydana geldiğinde, kapsül kırılır ve iyileştirici ajan katalizör ile temas eder sonrasında iyileştirici ajan sertleşir ve çatlakın iki tarafını bir arada tutan bir yapıştırıcı görevi görür. Aynı konsept, bir kapsül tipinin iyileştirici ajanı ve ikinci kapsül tipinin sertleştiriciyi içerdiği ikili kapsülleme sistemleri için de kullanılabilir. Şekil 11b’de hasar durumunda reaksiyonun nem ile gerçekleştiği ve alttaki metalin bariyer koruyucu bir yüzey tabakası oluşturduğu ortamla reaksiyona giren tek ajanlı bir sistem örneği verilmiştir. Şekil 11c’de ise termoplastik bir matris içine kapsüllemiş bir çözücü eklenmiştir. Hasar sonucu çözücü kapsül dışına çıkmakta ve matris ile reaksiyona girmektedir. Sistem hasarı kapatmak için yeterli hareketliliğe izin veren bir yapıdadır.

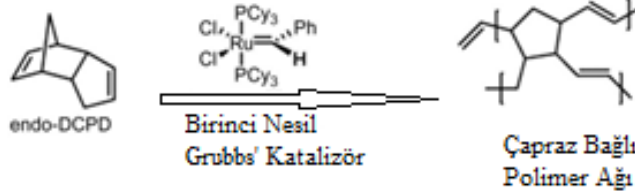


Şekil 11. Kapsülleme yolunu kullanan mevcut kavramlar. a) İki bileşenli iyileştirici ajan. b) Tek bileşenli iyileştirici ajan. c) Termoplastik polimerde kapsüllemiş çözücü [100]

Figure 11. Existing concepts using the encapsulation route. a) Two component healing agent. b) One component healing agent. c) Solvent encapsulated in thermoplastic polymer) [100]

White ve ark. [101] bir epoksi matrisine birinci nesil Grubbs' katalizör parçacıkları ve içinde sıvı iyileştirici ajanlar (sıvı endo-dicyclopentadiene (endo-DCPD)) bulunduran mikrokapsüller yerleştirmiştir. Şekil 12’de gösterildiği gibi; çalışmada hasar giderme adımları, (i) herhangi bir hasar anında

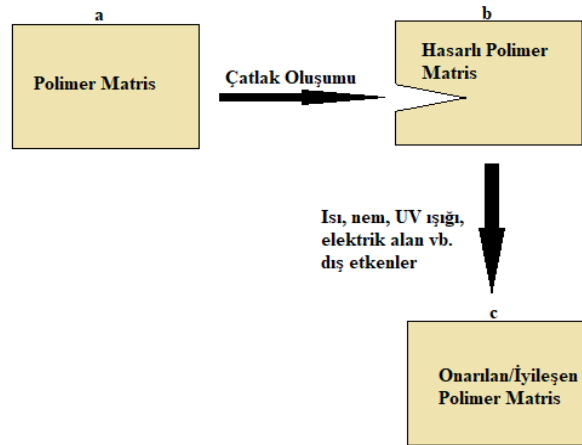
mikrokapsüllerin kırılmasıyla sıvı iyileştirici ajanların çatlakla salınması, (ii) sıvı iyileştirici ajanların matriste dağılmış olan Grubbs katalizörüyle temas etmesi ve (iii) böylece polimerizasyona uğrayarak çatlak yüzeyine yapışan çapraz bağlı bir ağ oluşturarak çatlakla iyileştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 12. Sıvı iyileştirici ajan(sıvı endo-dicyclopentadiene (endo-DCPD) ve birinci nesil Grubbs' katalizörün reaksiyonu sonucunda çapraz bağlı polimer ağ oluşumu [101]

Figure 12. Cross-linked polymer network formation as a result of the reaction of liquid curing agent (liquid endo-dicyclopentadiene (endo-DCPD) and first generation Grubbs' catalyst [101]

İçsel kendi kendini iyileştirebilen polimerlerde ise; hasarı giderme işlemi, malzemenin kendi kimyasal yapısı sayesinde gerçekleşmektedir. İçsel kendi kendini iyileştirebilen polimerler, malzemenin hasarlı alanda yeniden akmasına yol açan geçici bir hareketlilik artışı yoluyla hasarı onarabilen malzemelerdir. Bu tür davranış, polimerlerin belirli moleküler yapıya sahip olmasına ve ısı, UV ışığı [95] elektrik ve nem aktivasyonu [92] gibi belirli uyarılar altında hasar iyileşmesini sağlayan performansına dayanır. Bu durumda, polimerin geçici olarak lokal hareketliliğine izin veren enerji girişiyle açılan mevcut tersinir bağlar iyileşme sürecini gerçekleştirir. Sonuç olarak, polimer, hasarı iyileştirme olarak bilinen bu süreçte bir hasar bölgesindeki ayna düzlemlerini köprüleme yeteneğine sahiptir. Sonrasında ise kimyasal veya fiziksel bağ kuvvetinin restorasyonu (hasar iyileşmesi) süreci takip eder (Şekil 13). Kendi kendini onaran polimerler, "ikinci nesil" kendi kendini onaran bir malzeme olarak görülebilir. Ancak bu malzemeler hasarlı bir malzemeyi neredeyse ilk haline (hasar görmemiş durumuna) geri yükleme yeteneğine sahiptir [100].

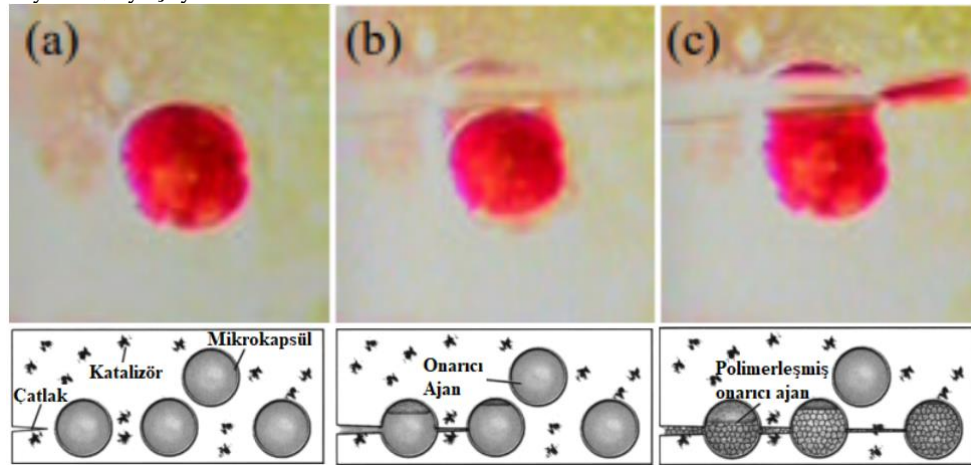


Şekil 13. Dış uyarılarla içsel kendi kendini onaran bir polimer matrisin şematik gösterimi; a) polimer matris, b) hasarlı polimer matris, c) kendini onaran polimer matris

Figure 13. Schematic representation of an intrinsic self-healing polymer matrix with external stimuli; a) polymer matrix, b) damaged polymer matrix, c) self-healing polymer matrix

Kendi kendini iyileştiren polimer kompozitlerin üretiminde dolgu malzemesi olarak, kullanıldığı ürünlerde boyutsal kararlılığı arttırması, ürünün mekanik özelliklerini (özellikle darbe mukavemeti) geliştirmesi, ısı ve ses yalıtımı sağlaması, matris malzemesi kullanımını azaltarak ürün maliyetlerini azaltması gibi öne çıkan çok yönlü özellikleri nedeniyle son yıllarda mikroküreler ön plana çıkmaktadır

[102]. Cam veya plastikten içi boş şekilde üretilen mikrokürelere, uygulanan işlemlerle farklı özelliklerin kazandırılması mümkündür [103]. Mikrokürelere kullanılarak üretilen polimer kompozitler, askeri uygulamalar başta olmak üzere, biyoteknoloji, tıbbi cihazlar, elektrik-elektronik sanayi, yalıtım sektörü, havacılık ve yüksek hızlı trenler gibi çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır [104]. Mikrokürelere içinde kapsüllenmiş gömülü Grubbs rutenyum katalizörü ve disiklopentadien'den (DCPD) oluşan bir yerinde sistemle kendi kendini iyileştirebilen polyester matrisli bir termoset kompozit üreten Jung [104] hacim oranı arttıkça elastisite modülünün azaldığını ve kırılma tokluğunun maksimumuna ulaştığını rapor etmiştir. Şekil 14'te verilen kendi kendini iyileştirme mekanizmasında görüldüğü gibi, mikrokürelere bir çatlakla karşılaştıklarında kırılarak açılmakta ve içeriklerini çatlağa salarak matrise gömülü bir katalizör polimerizasyonu başlatmaktadır. DCPD'den çatlak dolgu maddesinin polimerizasyonu iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir. DCPD monomeri Grubbs katalizörü ile temas ettiğinde, 1,3-Siklopentadien dimmerinin birinci halkası, dalı poli-disiklopentadien oluşturan halka açılması metatez polimerizasyonu ile açılır. İkinci halkadaki çift bağ daha sonra açılır ve polimer vinil polimerizasyonu ile çapraz bağlanır. Reaksiyon boyunca, "yaşayan" Grubbs katalizörü aktif olarak kalır.



Şekil 14. Kendi kendini iyileştirme mekanizması: (a) matriste mikroküre, (b) çatlak yayılımı (soldan sağa), (c) iyileştirici içeriğin serbest bırakılması [102-103]

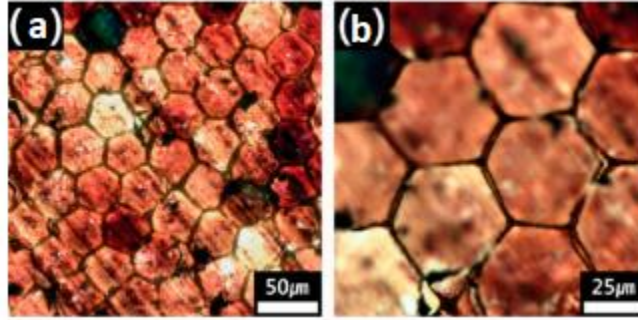
Figure 14. The self-healing mechanism: (a) sphere in matrix, (b) crack propagation (from left to right), (c) content release [102-103]

6. İLETKEN POLİMERLER (CONDUCTIVE POLYMERS)

Polimerlerin ısı iletimi metallere oranla oldukça düşüktür. Ancak termal iletkenlik istenen uygulamalarda, iletken dolgu maddeleri kullanılarak termal iletkenlik özellikleri geliştirilmiş yeni malzemeler üretilmektedir [105]. Polimerlerde kullanılacak iletken dolgu maddeleri arasında grafit, karbon fiberler (CF), karbon nanotüpler (CNT), grafen, altıgen boron nitrür (hBN), metal ve seramik tozları vb. bulunmaktadır [106]. Özellikle karbonlu dolgu maddeleri hem termal hem de elektriksel olarak iletken olduğundan, polimer nanokompozitler, şekil hafızalı polimerler [107], sensörler ve aktüatörler [108] gibi uygulamalar için fonksiyonel malzemeler olarak da tercih edilmektedir. Polimerik kompozitlerin sahip olduğu termal özellikler, başta elektrik-elektronik sanayi olmak üzere bazı uygulamalarda cihazların performansını ve güvenilirliğine etki etmektedir.

Isı iletkenliği elde etmek için, önce dolgu partikülleri ve polimer partikülleri birlikte karıştırılmalı ve sonrasında polimer partiküllerinin ısı ileten dolgu partikülleri ile çevrelendiği özel bir dolgu dispersiyon durumu elde etmek için karışımı preslenerek kalıplanmalıdır. Bu sayede, polimer matrisi içerisine gömülmüş bu dolgu maddeleri, polimer içerisinde ısı ileten yollar oluşturabilmektedir. Yu ve ark. [109] benzer bir yöntemle bakır (Cu) dolgulu termoplastik polistiren (PS) hazırlamışlardır. PS ve Cu önce oda sıcaklığında iyice karıştırılmış ve ardından sıcak preslenerek kalıplanmıştır. PS matrisindeki benzersiz üç boyutlu Cu kabuk ağlarının izotropik bir yapı sergilediği görülmüştür (Şekil 15). Yapılan bu çalışma, sıcak

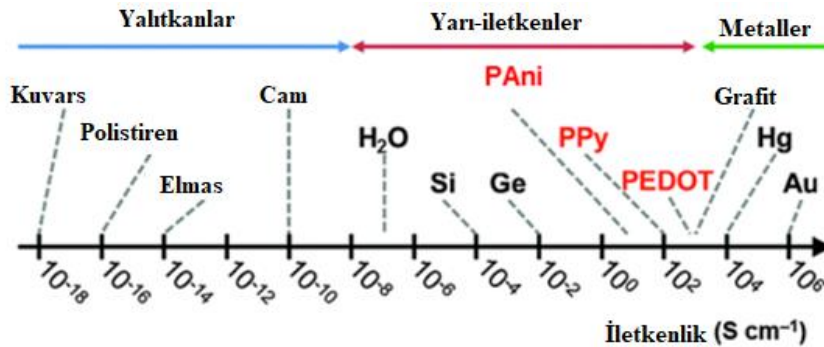
preslemenin izotropik termal ve elektriksel iletken kompozitler için basit ve yüksek verimli bir kompozit hazırlama yöntemi olduğunu göstermiştir.



Şekil 15. Cu kaplı PS kompozitinin (a) düşük ve (b) yüksek büyütme optik mikroskop görüntüleri [109]

Figure 15. (a) Low and (b) high magnification optical microscope images of Cu-plated PS composite [109]

Polimerler, elektriksel iletkenlik açısından genel olarak yalıtıcıdır ve yıllar boyunca elektrik yalıtımında kullanılmışlardır. Polimerlerin elektriksel olarak yalıtıcı olduğu kanısı, birbirini izleyen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge karbon zincirine sahip polimerlerin keşfine kadar devam etmiştir. Konjuge polimerler olarak bilinen bu iletken polimerler, elektriksel iletkenlikleri ve metallerle karşılaştırılabilir özellikleri ile karakterize edilmektedir. Polimerlerin iletkenliği, katkılı yük taşıyıcıların serbest hareketliliğini sağlayan atomlar arasındaki konjuge çift bağlara dayanır. Elektriksel iletkenlik, serbestçe hareket eden yük taşıyıcıları gerektirir. Bu nedenle, elektriksel olarak iletken polimerler, yük taşıyıcıları olarak hizmet eden boşluklar ile konjuge çift bağlar şeklinde geniş bir π -elektron sistemine sahiptir. Aromatik veya heteroaromatik halkalı polimerler ve üçlü bağlara sahip polimerler polikonjuge bağ sistemleri grubuna aittir [21, 24]. İletken polimerler sınıfında, poliasetilen (PAC), polipirol (PPy), politiyofen (PT), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), polianilin (PANI), poliselenofen (PSe), polifuran (PFu), poli(para-fenilen) (PPP) ve poli(p-fenilen vinilen) (PPV) gibi polimerler yer almaktadır [2,4]. Bunların arasında poli-3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT), polipirol (PPy) ve polianilin (PANI), mükemmel elektriksel ve optik özellikler sunan iyi bilinen iletken polimerlerdir [110]. Şekil 15, diğer katı malzemelere kıyasla polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini göstermektedir [111]. Polimerler kimyasal yapıları ve iletken dolgu (demir, bakır gibi metal tozları, karbon siyahı, grafen, grafen oksit vb.) durumlarına bağlı olarak yalıtıcı, yarı iletken veya iletken olarak hareket edebilir. İletken polimerler otomotiv motorlarında, tekstilde, medikal uygulamalarda, robotik sistemlerde, Sensör ve biyosensörlerde, transistörlerde vb. alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir [22-23].

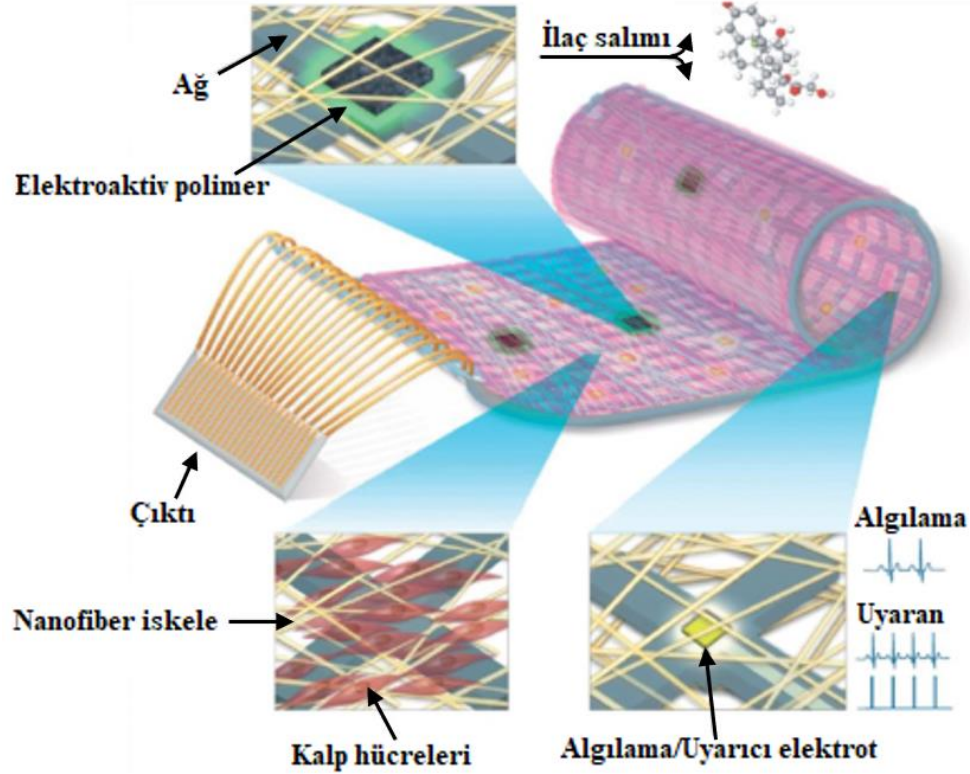


Şekil 15. Bazı malzemelerin iletkenlik ölçeği

Figure 15. The conductivity scale of some materials

Feiner ve ark. [112] biyomoleküllerin kontrollü salınımı için kullanılmak üzere elektronik çip üretmişlerdir. Elektronik çip araştırmacılar tarafından; (i)doku elektriksel aktivitesinin algılanması, (ii) hücre ve doku elektriksel stimülasyonu ve (iii)doku mikro-çevresinde biyomoleküllerin kontrollü salınımı amacıyla elektrotlar içerecek şekilde tasarlanmıştır. Çip, kardiyak doku büyümesi ve doku montajı için destekleyici bir 3D mikro-ortam sağlamak üzere elektrospun nanofiber bir iskele ile entegre

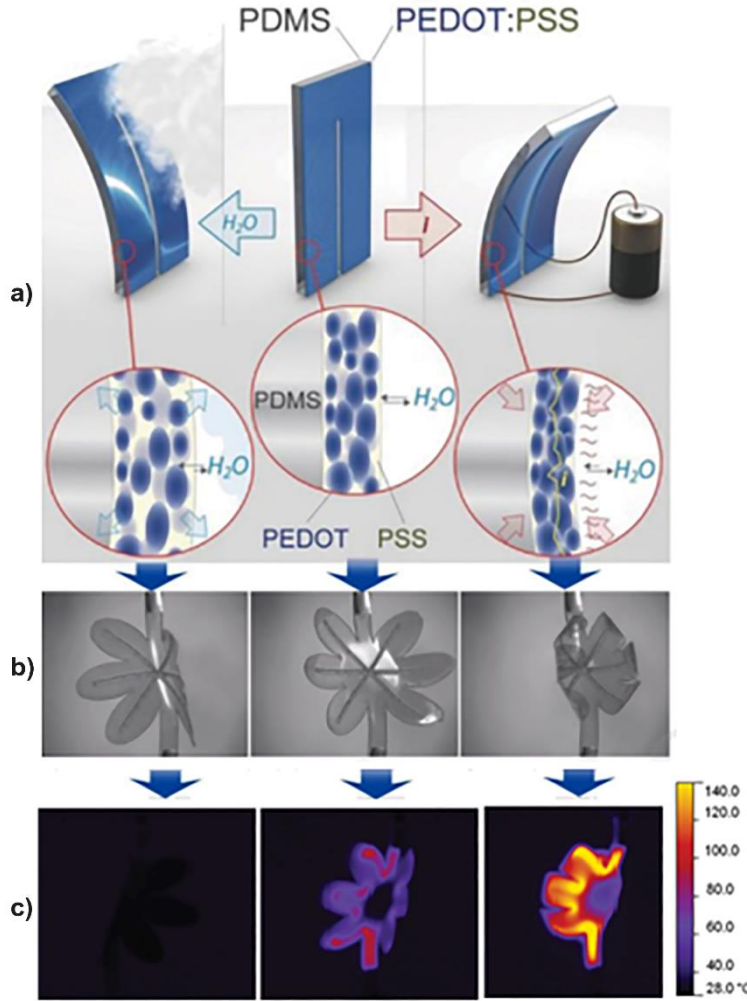
edilmiştir. Dahili elektronik cihaz (çip), doku fonksiyonunun çevrimiçi olarak izlenmesini sağlar ve gerekirse dokuları etkinleştirmek için müdahale edebilir. Elektroaktif polimerlerin belirlenmiş elektrotlar üzerine dahil edilmesi, doku büyümesini veya konakçı ile entegrasyonu teşvik edebilen proteinlerin ve küçük moleküllerin salınımı üzerinde kontrol sağlar (Şekil 16).



Şekil 16. Mikroelektronik kardiyak yama konseptinin şemaları [112]

Figure 16. Schematics of the microelectronic cardiac patch concept [112]

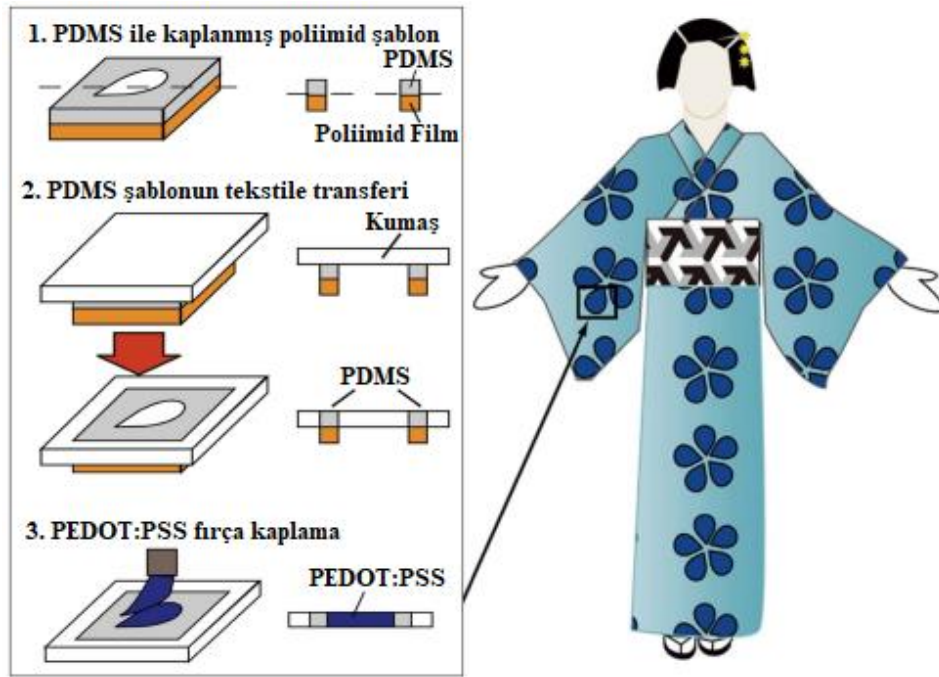
Silvia ve ark. [113] algılamayı ve aktif/pasif aktivasyonu tek bir kompozit malzeme içinde aynı anda birleştirme potansiyeline sahip bir aktüatör üretmişlerdir. Yapının hareketi, Şekil 17'de gösterildiği gibi, bir elektrik akımı uygulanarak veya ortam nemindeki değişikliklerle kontrol edilebilir. Poli(3,4-etilendioksitiyofen):polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) katmanının higroskopik özellikleri, ortam nemindeki bir değişikliğe (bağıl nem %1.25 - %10 arası) bağlı olarak elektrik direncinde varyasyonlara neden olabilir ve bu durum tersine çevrilebilen algılama yetenekleri sağlar. PEDOT:PSS'nin piezodirençli davranışı, bu malzemenin, içsel algılama ve çalıştırma yeteneklerine sahip aktif biyo-ilhamlı elemanlar olarak gerinim ve dokunma sensörlerinde hassas bir katman olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ortam nemini emme/desorpsiyona dayalı olarak aktüatörlerin arkasındaki çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 17a'da gösterilmiştir. Şekle göre; aktüatörün çevresiyle dengede olduğu orijinal konumdayken (merkezi), bir elektrik akımı uygulanır ve PEDOT:PSS katmanına (sağda) doğru bir bükülme hareketine neden olan Joule-ısıtma kaynaklı su desorpsiyonuna bağlı olarak PEDOT:PSS katmanı büzülür. Sonrasında, tersine proseste çevresel nem içeriği arttıkça aktüatör, yeni bir denge kurulana kadar suyun emilmesi nedeniyle orijinal konumundan PDMS katmanına doğru eğilir. Şekil 17b'de elektrikle çalışan çiçek biçimli bir aktüatörün çalıştırma hareketi ve karşılık gelen termal görüntüler verilmiştir. Şekil 17c'den de görülebileceği gibi; elektrotlar arasına bir voltaj uygulandığında, desen her bir taç yaprağı (petal) boyunca akımın akışını yönlendirir ve yapının katlanmasını sağlar.



Şekil 17. Elektrikle çalışan çiçek şeklindeki bir numunedeki çevresel nemin sorpsiyonunu/desorpsiyonunu temel alan PEDOT/PDMS aktüatörlerin arkasındaki çalışma prensibinin şematik gösterimi [113]

Figure 17. Schematic illustration of the working principle behind PEDOT/PDMS actuators based on the sorption/desorption of environmental moisture in an electrically driven flower-shaped sample [113]

Takamatsu ve ark. [114] kalın örme tekstiller üzerinde iletken polimerlerin modellenmesine izin veren bir çalışma yapmıştır. Araştırmacılar; bu sayede sağlık hizmetlerini izlemede kullanılacak giyilebilir ve insan vücudu ile uyumlu basit ve güvenilir elektronik cihazların üretilebileceğini ifade etmişlerdir. Bu işlem, ticari olarak temin edilebilen yüksek iletkenliğe sahip polimer PEDOT:PSS ve daha iyi cilt temasını destekleyen bir iyonik sıvı jel kullanarak, kutanöz elektrotların (cutaneous electrodes) imalatına uygulanmıştır. Üretilen malzemenin performansı insan kalbinin elektrofizyolojik kayıtlarında değerlendirilmiştir. Ölçümler, tekstil elektrotların cilt ile düşük empedanslı bir temas oluşturduğunu ve hareket sırasında bile elektrofizyolojik sinyali yüksek doğrulukla yakalayabildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, tekstiller üzerinde çeşitli biyomedikal cihazların basit bir şekilde üretilmesinin önünü açmaktadır. Çalışmanın üretim aşamaları Şekil 18’de verilmiştir. PDMS, ilk olarak istenen modelin ana hatlarını tanımlayan bir poliimid master üzerinde biriktirilir. Tekstil daha sonra poliimid film üzerine yerleştirilir ve PDMS kademeli olarak tekstil kütlesine aktarılır. Kısa bir termal tavlama sonrasında, PEDOT:PSS solüsyonu tekstilin korumasız bölgesi üzerine fırça ile kaplanır ve kurutulur.



Şekil 18. Japon kimono boyama yönteminden esinlenerek tekstiller üzerinde PEDOT:PSS'nin modellenmesi için süreç akışı [114]

Figure 18. Process flow for modeling PEDOT:PSS on textiles inspired by the Japanese kimono dyeing method) [114]

7. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Polimer malzemeler, geçmişte çoğunlukla statik yapısal parçalar olarak kullanılıyordu. Günümüzde malzeme teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte, dış koşullara tepki olarak özel işlevler sergileyebilen gelişmiş akıllı malzemeler şeklinde de farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Akıllı polimerler şeklinde isimlendirilen bu tür malzemeler çevresel uyarılara (ısı, ışık, sıcaklık, pH, mekanik, manyetik ve elektriksel uyarılar vb.) karşı tepki verme yeteneğine sahip malzemelerdir. Bu çalışmada; akıllı polimerler, (i)akıllı polimerik jeller, (ii)şekil hafızalı polimerler, (iii)kendi kendini onaran/iyileştiren polimerler ve (iv)iletken polimerler şeklinde dört başlıkta sınıflandırılarak incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi listelenebilir:

1. Akıllı hidrojeller, çevresel koşullarda küçük dış uyarılara maruz kalınca, yanıt olarak ani tersinir faz geçişleri sergileyen üç boyutlu ağ yapı özelliğine sahip hidrojellerdir. Akıllı hidrojeller, biyoyumlulukları, fonksiyonel ve esnek yapıları gibi özelliklerinden dolayı, doku mühendisliği protezlerinde, sensör/biyosensörlerde, ilaç/gen dağıtım sistemlerinde, aktüatörlerde büyük bir potansiyel kullanıma sahiptir.
2. Şekil hafızalı akıllı polimerler, ışık, ısı, nem, mekanik stres, manyetik alan, elektrik alan vb. gibi bir dış uyarıcı uygulandığında şekil ve renk gibi makroskobik özelliklerini değiştirebilen ve uyarıcı etkisi ortadan kaldırıldığında geçici şekilden kalıcı şekline geri dönebilen (kalıcı şeklini geri kazanma yeteneğine sahip) polimerler şeklinde tanımlanabilir. Şekil hafızalı akıllı polimerler, sahip olduğu bu özellik nedeniyle, tıbbi uygulamalarda, havacılıkta, tekstilde ve ev ürünlerinde önemli bir kullanım alanına sahiptir.
3. Kendi kendini onaran/iyileştiren malzemeler, herhangi bir hasar durumunda kendi kendini otomatik olarak onarma/iyileştirme özelliğine sahip uzun ömürlü mühendislik malzemeleridir. Bu tür malzemeler, hasar oluşumunu algılayan ve hasarın ilerlemesini durdurarak tamir edebilen yapıdadırlar. Bu nedenle hasarın önlenmesinin ve ürünün kullanım ömrünün uzamasının istendiği ilaç dağıtım sistemlerinde, doku-materyal bariyerlerinde, onarıcı tıpta, yara pansuman uygulamalarında ve enerji alanında tercih edilmektedir.

4. İletken polimerler, elektriksel iletkenliğe ve metallerle karşılaştırılabilir özelliklere sahip konjuge karbon zinciri içeren polimerlerdir. Elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcı görevi gören boşluklara ve birbirini izleyen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge karbon zincirlerine dayanır. İletken polimerler esneklik, biyouyumluluk, üretim ve uygulama kolaylığı gibi avantajları nedeniyle tekstilde, medikal uygulamalarda, robotik sistemlerde, sensör ve biyosensörlerde, transistörlerde vb. alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir.

Etik Standartlar Bildirimi (Declaration of Ethical Standards)

Yazarlar, Yayın Etiği Komitesi'nin (COPE) belirlediği etik ilkelere uygun olarak tüm etik ilkelere uygun davrandıklarını beyan ederler.

Yazar Katkı Beyannamesi (Credit Authorship Contribution Statement)

Çalışmada D.M. ve İ.K. yayının hazırlanmasında, literatür araştırmasında ve makalenin yazımında ortak oranda katkı sunmuşlardır.

Çıkar Çatışması Beyannamesi (Declaration of Competing Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Destek / Teşekkür (Funding / Acknowledgements)

Yazarlar çalışmaya verdikleri destek nedeniyle Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederler (Proje No:2021/AP/0012)

Veri Kullanılabilirliği (Data Availability)

Çalışmada kullanılan tüm verilere, makalenin yazarlarından D.M. üzerinden ulaşılabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. R. Aguilar, J. S. Román, J. Eds., *Smart polymers and their applications* (Second edition). Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2019.
- [2] Z. Tüylek, (2019). "Sağlık alanında kullanılan akıllı polimerler," *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, vol. 7, no. 1, pp. 81-95, 2019.
- [3] S. Bahl, H. Nagar, I. Singh, S. Sehgal, "Smart materials types, properties and applications: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 28, pp. 1302-1306, 2020.
- [4] M.R. Aguilar, C. Elvira, A., Gallardo, B. Vázquez, J. S. Román, "Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials," *Smart Polymers*, vol. 3, p. 27, 2007.
- [5] H. Meng, G. Li, "A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites," *Polymer*, vol. 54, no. 9, pp. 2199-2221, 2013.
- [6] J. Zhuang, M. R. Gordon, J. Ventura, L. Li, S. Thayumanavan, "Multi-stimuli responsive macromolecules and their assemblies," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 17, 7421, 2013.
- [7] K. Peng, I. Tomatsu, A. Kros, "Hydrogel-based drug carriers for controlled release of hydrophobic drugs and proteins," *Journal of Controlled Release*, vol. 152, pp. e72-e74, 2011.
- [8] T. Pertsch, "Review on the Functional Determinants and Durability of Shape Memory Polymers," *Polymers*, vol. 2, no. 3, pp. 120-158, 2010.
- [9] M. Guardia, F. A., Esteve-Turrillas. Eds., *Handbook of smart materials in analytical chemistry*, Volume I. Wiley, 2019.
- [10] İ. Karagöz, Ö. Tuna, "Effect of melt temperature on product properties of injection-molded high-density polyethylene," *Polymer Bulletin*, vol. 78, pp. 6073-6091, 2021.

- [11] Q. Xu, Y. Liu, S. Su, W. Li, C. Chen, Y. Wu, "Anti-tumor activity of paclitaxel through dual-targeting carrier of cyclic RGD and transferrin conjugated hyperbranched copolymer nanoparticles," *Biomaterials*, vol. 33, no. 5, pp. 1627-1639, 2012.
- [12] D.T. Simon, E. O. Gabrielson, K. Tybrandt, M. Berggren, "Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 21, pp. 13009-13041, 2016.
- [13] K. Peng, I. Tomatsu, A. Kros, "Hydrogel-based drug carriers for controlled release of hydrophobic drugs and proteins," *Journal of Controlled Release*, vol. 152, pp. e72-e74, 2011.
- [14] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A.J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, "Optically healable supramolecular polymers," *Nature*, vol. 472, no. 7343, pp. 334-337, 2011.
- [15] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, "Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers," *Nature Communications*, vol. 2, no. 1, p. 511, 2011.
- [16] M.W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, L. Casabianca, "Key-and-lock commodity self-healing copolymers," *Science*, vol. 362, no. 6411, pp. 220-225, 2018.
- [17] P. A. O'Connell, G. B. McKenna, "Rheological Measurements of the Thermoviscoelastic Response of Ultrathin Polymer Films," *Science*, vol. 307, no. 5716, pp. 1760-1763, 2005.
- [18] A. A. Tsyganenko, K. S. Smirnov, "Vibrational spectroscopy of molecules and macromolecules on surfaces," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 9, no. 3, pp. 308-309, 1995.
- [19] S. Kamila. "Introduction, classification and applications of smart materials: an overview," *American Journal of Applied Sciences*, vol. 10, no. 8, pp. 876-880, 2013.
- [20] B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad, W. Jamroz, "Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012, pp. 1-17, 2012.
- [21] K. Namsheer., C. S. Rout, "Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications," *RSC Advances*, vol. 11, no. 10, pp. 5659-5697, 2021.
- [22] Y. Li, D. Lu, C. P. Wong, "Intrinsically Conducting Polymers (ICPs)," in *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Y. Li, D. Lu, C. P. Wong, Eds. Boston, MA: Springer, 2010. pp.361-424.
- [23] M. Kök, İ. N. Qader, F. Dağdelen, Y. Aydoğdu, "Akıllı Malzemeler üzerine derleme: Araştırmalar ve uygulamaları," *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol. 6, no. 3, pp. 755-788, 2019.
- [24] Y. Li, D. Lu, C. P. Wong, Eds., *Intrinsically Conducting Polymers (ICPs)*. Boston, MA: Springer, 2010.
- [25] A. Ryan, "Azoreductases in drug metabolism: Azoreductases in drug metabolism," *British Journal of Pharmacology*, vol. 174, no. 14, pp. 2161-2173, 2017.
- [26] O. Soga, C. F. van Nostrum, W. E. Hennink, "Poly(N -(2-hydroxypropyl) Methacrylamide Mono/Di Lactate): A New Class of Biodegradable Polymers with Tuneable Thermosensitivity," *Biomacromolecules*, vol. 5, no.3, pp. 818-821, 2004.
- [27] E. M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review," *Journal of Advanced Research*, vol. 6, no. 2, pp. 105-121, 2015.
- [28] A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, "Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 10, pp. 1205-1237, 2007.
- [29] Q. Zhao, H. J. Qi, T. Xie, "Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding," *Progress in Polymer Science*, vol. 49-50, pp. 79-120, 2015.
- [30] J. L. Drury, D. J. Mooney, "Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications," *Biomaterials*, vol. 24, no. 24, pp. 4337-4351, 2003.
- [31] B. G. Chung, K. H. Lee, A. Khademhosseini, S. H. Lee, "Microfluidic fabrication of microengineered hydrogels and their application in tissue engineering," *Lab Chip*, vol. 12, no. 1, pp. 45-59, 2012.
- [32] Y. Qiu, K. Park, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 53, no. 3, pp. 321-339, 2001.
- [33] M. Nakayama, T. Okano, T. Miyazaki, F. Kohori, K. Sakai, M. Yokoyama, "Molecular design of biodegradable polymeric micelles for temperature-responsive drug release," *Journal of Controlled*

- Release*, vol. 115, no. 1, pp. 46-56, 2006.
- [34] H. L. Lim, Y. Hwang, M. Kar, S. Varghese, "Smart hydrogels as functional biomimetic systems," *Biomater. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 603-618, 2014.
- [35] X. Zhang, D. Wu, C. C. Chu, "Synthesis and characterization of partially biodegradable, temperature and pH sensitive Dex-MA/PNIPAAm hydrogels," *Biomaterials*, vol. 25, no. 19, pp. 4719-4730, 2004.
- [36] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, "Hydrogels: From controlled release to pH-responsive drug delivery," *Drug Discovery Today*, vol. 7, no. 10, pp. 569-579, 2002.
- [37] S. Krause, F. Zander, G. Bergmann, H. Brandt, H. Wertmer, H. Finkelmann, "Nematic main-chain elastomers: Coupling and orientational behavior," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, no. 1-2, pp. 85-104, 2009.
- [38] J. Scheinpflug, M. Pfeiffenberger, A. Damerau, F. Schwarz, M. Textor, A. Lang, F. Schulze, "Journey into Bone Models: A Review," *Genes*, vol. 9, no. 5, p. 247, 2018.
- [39] M. Gümüşderelioğlu, "Yumuşak ve Akıllı Polimerler," *Bilim ve Teknik Dergisi*, pp. 44-49, 2010.
- [40] M. Heskins, J. E. Guillet, "Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 2, no. 8, pp. 1441-1455, 1968.
- [41] D.A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P.V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials," *Nature*, vol. 459, no. 7243, pp. 68-72, 2009.
- [42] M. Irie, "Properties and applications of photoresponsive polymers," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 62, no. 8, pp. 1495-1502, 1990.
- [43] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, "pH-Responsive polymers: Synthesis, properties and applications," *Soft Matter*, vol. 4, no. 3, p. 435, 2008.
- [44] L. Jingcheng, V. S. Reddy, W. A. D. M. Jayathilaka, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, R. Ghosh, "Intelligent Polymers, Fibers and Applications," *Polymers*, vol. 13, no. 9, p. 1427, 2021.
- [45] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, "Stimuli-responsive polymers and their applications," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 127-143, 2017.
- [46] A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane, "Responsive polymers in controlled drug delivery," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 11, pp. 1088-1118, 2008.
- [47] D. Parasuraman, M. J. Serpe, "Poly(N -Isopropylacrylamide) Microgels for Organic Dye Removal from Water," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2732-2737, 2011.
- [48] M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson, R. Langer, "Bio-Inspired Polymer Composite Actuator and Generator Driven by Water Gradients," *Science*, vol. 339, no. 6116, pp. 186-189, 2013.
- [49] L. A. Connal, Q. Li, J. F. Quinn, E. Tjipto, F. Caruso, G. G. Qiao, "pH-Responsive Poly(acrylic acid) Core Cross-Linked Star Polymers: Morphology Transitions in Solution and Multilayer Thin Films," *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2620-2626, 2008.
- [50] J. Kim, M. J. Serpe, L. A. Lyon, "Hydrogel Microparticles as Dynamically Tunable Microlenses," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 31, pp. 9512-9513, 2004.
- [51] F. Liu, M. W. Urban, "Dual Temperature and pH Responsiveness of Poly(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-N-butyl acrylate) Colloidal Dispersions and Their Films," *Macromolecules*, vol. 41, no. 17, pp. 6531-6539, 2008.
- [52] Q. Zhang, L. Lei, S. Zhu, "Gas-Responsive Polymers," *ACS Macro Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 515-522, 2017.
- [53] J. F. Gohy, Y. Zhao, "Photo-responsive block copolymer micelles: Design and behavior," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 17, p. 7117, 2013.
- [54] F. D. Jochum, P. Theato, "Temperature- and light-responsive smart polymer materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 17, pp. 7468-7483, 2013.
- [55] P. D. Thornton, R. J. Mart, R. V. Ulijn, "Enzyme-Responsive Polymer Hydrogel Particles for Controlled Release," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 9, pp. 1252-1256, 2007.
- [56] R. V. Ulijn, "Enzyme-responsive materials: A new class of smart biomaterials," *Journal of Materials*

- Chemistry*, vol. 16, no. 23, p. 2217, 2006.
- [57] T. Miyata, N. Asami, T. Urugami, "A reversibly antigen-responsive hydrogel," *Nature*, vol. 399, no. 6738, pp. 766-769, 1999.
- [58] Y. Zhao, "Light-Responsive Block Copolymer Micelles," *Macromolecules*, vol. 45, no. 9, pp. 3647-3657, 2012.
- [59] G. Charlet, G. Delmas, "Thermodynamic properties of polyolefin solutions at high temperature: 1. Lower critical solubility temperatures of polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymers in hydrocarbon solvents," *Polymer*, vol. 22, no. 9, pp. 1181-1189, 1981.
- [60] H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, S. W. Kim, "Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers," *Macromolecules*, vol. 26, no. 10, pp. 2496-2500, 1993.
- [61] H. G. Schild, "Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application," *Progress in Polymer Science*, vol. 17, no. 2, pp. 163-249, 1992.
- [62] P. Kujawa, F. M. Winnik, "Volumetric Studies of Aqueous Polymer Solutions Using Pressure Perturbation Calorimetry: A New Look at the Temperature-Induced Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water and D₂O," *Macromolecules*, vol. 34, no. 12, pp. 4130-4135, 2001.
- [63] D. Crespy, R. M. Rossi, "Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles," *Polymer International*, vol. 56, no. 12, pp. 1461-1468, 2007.
- [64] R. Liu, M. Fraylich, B. R. Saunders, "Thermoresponsive copolymers: From fundamental studies to applications," *Colloid and Polymer Science*, vol. 287, no. 6, pp. 627-643, 2009.
- [65] M. Cao, Y. Wang, X. Hu, H. Gong, R. Li, H. Cox, J. Zhang, T. A. Waigh, H. Xu, J. R. Lu, "Reversible Thermoresponsive Peptide-PNIPAM Hydrogels for Controlled Drug Delivery," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 9, pp. 3601-3610, 2019.
- [66] S. C. Song, S. B. Lee, J. I. Jin, Y. S. Sohn, "A New Class of Biodegradable Thermosensitive Polymers. I. Synthesis and Characterization of Poly(organophosphazenes) with Methoxy-Poly(ethylene glycol) and Amino Acid Esters as Side Groups," *Macromolecules*, vol. 32, no. 7, pp. 2188-2193, 1999.
- [67] R. S. Riaz, M. Elsherif, R. Moreddu, I. Rashid, M. U. Hassan, A. K. Yetisen, H. Butt, "Anthocyanin-Functionalized Contact Lens Sensors for Ocular pH Monitoring," *ACS Omega*, vol. 4, no. 26, pp. 21792-21798, 2019.
- [68] Y. Zhao, M. Lei, S. X. Liu, Q. Zhao, "Smart hydrogel-based optical fiber SPR sensor for pH measurements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 261, pp. 226-232, 2018.
- [69] N. Jiang, R. Ahmed, A. A. Rifat, J. Guo, Y. Yin, Y. Montelongo, H. Butt, A. K. Yetisen, "Functionalized Flexible Soft Polymer Optical Fibers for Laser Photomedicine," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 3, p. 1701118, 2018.
- [70] A. K. Yetisen, N. Jiang, A. Fallahi, Y. Montelongo, G. U. Ruiz-Esparza, A. Tamayol, Y. S. Zhang, I. Mahmood, S. Yang, K. S. Kim, H. Butt, A. Khademhosseini, S. Yun, "Glucose-Sensitive Hydrogel Optical Fibers Functionalized with Phenylboronic Acid," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 15, p. 1606380, 2017.
- [71] B. Mirani, E. Pagan, B. Currie, M. A. Siddiqui, R. Hosseinzadeh, P. Mostofalu, Y. S. Zhang, A. Ghahary, M. Akbari, "An Advanced Multifunctional Hydrogel-Based Dressing for Wound Monitoring and Drug Delivery," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 6, no. 19, p. 1700718, 2017.
- [72] T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, "Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 4, pp. 506-528, 2007.
- [73] T. Chung, A. Romo-Urbe, P. T. Mather, "Two-Way Reversible Shape Memory in a Semicrystalline Network," *Macromolecules*, vol. 41, no. 1, pp. 184-192, 2008.
- [74] J. Zotzmann, M. Behl, D. Hofmann, A. Lendlein, "Reversible Triple-Shape Effect of Polymer Networks Containing Polypentadecalactone- and Poly(ϵ -caprolactone)-Segments," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 31, pp. 3424-3429, 2010.
- [75] F. Kleinschmidt, M. Hickl, K. Saalwächter, C. Schmidt, H. Finkelmann, "Lamellar Liquid Single Crystal Hydrogels: Synthesis and Investigation of Anisotropic Water Diffusion and Swelling,"

- Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9772-9782, 2005.
- [76] S. A. Willis, G. R. Dennis, G. Zheng, W. S. Price, "Preparation and physical properties of a macroscopically aligned lyotropic hexagonal phase templated hydrogel," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 7, pp. 911-922, 2013.
- [77] H. Xing, J. Li, Y. Shi, J. Guo, J. Wei, "Thermally Driven Photonic Actuator Based on Silica Opal Photonic Crystal with Liquid Crystal Elastomer," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 14, pp. 9440-9445, 2016.
- [78] Z. Zhang, Z. Chen, Y. Wang, Y. Zhao, "Bioinspired conductive cellulose liquid-crystal hydrogels as multifunctional electrical skins," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 31, pp. 18310-18316, 2020.
- [79] G. H. Lee, S. H. Han, J. B. Kim, J. H. Kim, J. M. Lee, S. H. Kim, "Colloidal Photonic Inks for Mechanochromic Films and Patterns with Structural Colors of High Saturation," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 19, pp. 8154-8162, 2019.
- [80] H. Yi, S. Lee, H. Ko, D. Lee, W. Bae, T. Kim, D. S. Hwang, H. E. Jeong, "Ultra-Adaptable and Wearable Photonic Skin Based on a Shape-Memory, Responsive Cellulose Derivative," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 34, p. 1902720, 2019.
- [81] A. Lendlein, S. Kelch, "Shape-Memory Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 12, p. 2034, 2002.
- [82] X. Wu, W. Huang, Y. Zhao, Z. Ding, C. Tang, J. Zhang, "Mechanisms of the Shape Memory Effect in Polymeric Materials," *Polymers*, vol. 5, no. 4, pp. 1169-1202, 2013.
- [83] W. M. Huang, Y. Zhao, C. C. Wang, Z. Ding, H. Purnawali, C. Tang, J. L. Zhang, "Thermo/chemo-responsive shape memory effect in polymers: A sketch of working mechanisms, fundamentals and optimization," *Journal of Polymer Research*, vol. 19, no. 9, p. 9952, 2012.
- [84] S. Miyazaki, Y. Q. Fu, W. M. Huang, Eds., *Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press, 2009.
- [85] L. Sun, W. M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C. C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, "Stimulus-responsive shape memory materials: A review," *Materials & Design*, vol. 33, pp. 577-640, 2012.
- [86] L. Peponi, M. P. Arrieta, A. Mujica-Garcia, D. López, "Smart Polymers", in *Modification of Polymer Properties*, C. F. Jasso-Gastinel, J. M. Kenny, Eds. New York: William Andrew Publishing, 2017, pp-131-154.
- [87] M. Behl, M. Y. Razzaq, A. Lendlein, "Multifunctional Shape-Memory Polymers," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 31, pp. 3388-3410, 2010.
- [88] I. K. Kuder, A. F. Arrieta, W. E. Raither, P. Ermanni, "Variable stiffness material and structural concepts for morphing applications," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 63, pp. 33-55, 2013.
- [89] C. Wischke, A. Lendlein, "Shape-Memory Polymers as Drug Carriers—A Multifunctional System," *Pharmaceutical Research*, vol. 27, no. 4, pp. 527-529, 2010.
- [90] L. Zhang, H. Du, L. Liu, Y. Liu, J. Leng, "Analysis and design of smart mandrels using shape memory polymers," *Composites Part B: Engineering*, vol. 59, pp. 230-237, 2010.
- [91] A. Lendlein, A. M. Schmidt, R. Langer, "AB-polymer networks based on oligo(ϵ -caprolactone) segments showing shape-memory properties," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 98, no. 3, pp. 842-847, 2001.
- [92] H. Fischer, "Self-repairing material systems—a dream or a reality," *Natural Science*, vol. 02, no. 08, pp. 873-901, 2010.
- [93] S. J. García, H. R. Fischer, S. van der Zwaag, "A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 211-221, 2011.
- [94] C. Dry, "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials," *Composite Structures*, vol. 35, no. 3, pp. 263-269, 1996.
- [95] N. Zhong, W. Post, "Self-repair of structural and functional composites with intrinsically self-healing polymer matrices: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 69, pp. 226-239, 2015.

- [96] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 47, pp. 5424-5430, 2010.
- [97] X. K. D. Hillewaere, F. E. Du Prez, "Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites," *Progress in Polymer Science*, vol. 49-50, pp. 121-153, 2015.
- [98] N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, C. B. Kowollik, "Current Trends in the Field of Self-Healing Materials," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, no. 2, pp. 131-143, 2012.
- [99] T. Nesterova, K. D. Johansen, S. Kill, "Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods," *Progress in Organic Coatings*, vol. 70, pp. 342-352, 2011.
- [100] M. den Brabander, H.R. Fischer, S.J. Garcia, "Self-Healing Polymeric Systems: Concepts and Applications", in *Smart Polymers and their Applications*, A. M. Rosa and S. R. Julio, Eds. Sawston: Woodhead Publishing, 2019, pp-379-409.
- [101] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794-797, 2001.
- [102] E. N. Brown, N. R. Sottos, S. R. White, "Fracture testing of a self-healing polymer composite," *Experimental Mechanics*, vol. 42, pp. 372-379, 2002.
- [103] E. N. Brown, N. R. Sottos, "Performance of embedded microspheres for self-healing polymer composites," Society for Experimental Mechanics IX International Congress on Experimental, 2000, pp. 563-566.
- [104] D. Jung, "Performance and properties of embedded microspheres for self-repairing applications," M. S. thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois.
- [105] İ. Karagöz, "Termoplastiklerin sürtünme karıştırma kaynak özellikleri" Ph.D. thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, Göztepe, İstanbul, 2014.
- [106] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 59, pp. 41-85, 2016.
- [107] H. Lu, Y. Yao, W. M. Huang, D. Hui, "Noncovalently functionalized carbon fiber by grafted self-assembled graphene oxide and the synergistic effect on polymeric shape memory nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 67, pp. 290-295, 2014.
- [108] C. S. Boland, U. Khan, G. Ryan, S. Barwich, R. Charifou, A. Harvey, C. Backes, Z. Li, M. S. Ferreira, M. E. Möbius, R. J. Young, J. N. Coleman, "Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites," *Science*, vol. 354, no. 6317, pp. 1257-1260, 2016.
- [109] S. Yu, J. Lee, T. H. Han, C. Park, Y. Kwon, S. M. Hong, C. M. Koo, "Copper Shell Networks in Polymer Composites for Efficient Thermal Conduction," *Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 11618-11622, 2013.
- [110] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [111] A. Puiggalí-Jou, L. J. del Valle, C. Alemán, "Drug delivery systems based on intrinsically conducting polymers," *Journal of Controlled Release*, vol. 309, pp. 244-264, 2019.
- [112] R. Feiner, L. Engel, S. Fleischer, M. Malki, I. Gal, A. Shapira, Y. Shacham-Diamand, T. Dvir, "Engineered hybrid cardiac patches with multifunctional electronics for online monitoring and regulation of tissue function," *Nature Materials*, vol. 15, no. 6, pp. 679-685, 2016.
- [113] S. Taccola, F. Greco, E. Sinibaldi, A. Mondini, B. Mazzolai, V. Mattoli, "Toward a New Generation of Electrically Controllable Hygromorphic Soft Actuators," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 10, pp. 1668-1675.
- [114] S. Takamatsu, T. Lonjaret, D. Crisp, J. M. Badier, G. G. Malliaras, E. Ismailova, (2015). "Direct patterning of organic conductors on knitted textiles for long-term electrocardiography," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 15003, 2015.