

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR İÇEREN ŞEKİL-HAFIZA ÖZELLİĞİNE SAHİP POLİÜRETAN
JELLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berna ÖZTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR İÇEREN ŞEKİL-HAFIZA ÖZELLİĞİNE SAHİP POLİÜRETAN
JELLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berna ÖZTÜRK
(506131004)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL

AĞUSTOS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berna ÖZTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “DEMİR İÇEREN ŞEKİL-HAFIZA ÖZELLİĞİNE SAHİP POLİÜRETAN JELLERİN HAZIRLANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. F. Seniha GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sermet KABASAKAL
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Eylül 2015**
Savunma Tarihi : **28 Ağustos 2015**

Tüm sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı yürüten, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan ve her konuda yanımda olup beni destekleyen değerleri hocalarım Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL ve Prof. Dr. F. Seniha GÜNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım ve analizlerim esnasında sürekli bana yardımcı olan değerli Kimya Mühendisi arkadaşım Tuğçe İNAN'a gönülden teşekkür ederim.

Ağustos 2015

Berna ÖZTÜRK
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1.GİRİŞ	1
2. TEORİ.....	3
2.1. Polimer Jeller.....	3
2.2. Manyetik Jeller	3
2.3. Şekil Hafızalı Polimerler	4
2.3.1 Şekil hafızalı polimerlerin karakterizasyon test yöntemleri	6
2.3.1.1 Şekil-Hafıza performans testi.....	6
2.3.1.2 Termomekanik testler.....	7
2.3.1.3 Bükülme testi	12
2.4 Şekil Hafızalı Poliüretanlar	13
2.5 Şekil Hafızalı Poliüretanların Kullanım Alanları.....	14
2.6 Demir İçeren Şekil Hafızalı Polimerler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	21
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	21
3.2. Polimer Sentezi	22
3.2.1. Poliüretan sentezi	22
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	24
3.3.1 Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	24
3.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	24
3.3.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)	24
3.3.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)	25
3.3.5 Çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c).....	25
3.3.6 Isıl İletkenlik Katsayısı	25
3.3.7 Çekme Testi	25
3.3.8 Temas Açısı.....	26
3.3.9 Polimerlerin şişme davranışı	26
3.3.10 Polimerlerin jel içerikleri	26
3.3.11 Polimerlerin yoğunluğu.....	27
3.3.12 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
3.3.13 Optik mikroskop	27
3.3.14 Poliüretan filmlerin şekil hafıza özellikleri.....	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1 Poliüretan Sentezi.....	29
4.2 Manyetik Parçacıklı Poliüretan Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi	29
4.2.1 Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi.....	29
4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	31
4.2.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)	32

4.2.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA).....	34
4.2.5 Çapraz bağ yoğunluğu (v_c) iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hesaplanması	35
4.2.6 Isıl iletkenlik katsayısı ölçümü.....	36
4.2.7 Çekme testi.....	36
4.2.8 Temas açısı ölçümü.....	37
4.2.9 Polimerlerin şişme davranışı	37
4.2.10 Jel içeriklerinin belirlenmesi	38
4.2.11 Polimerlerin yoğunluğu.....	39
4.2.12 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	39
4.2.13 Optik mikroskop.....	44
4.2.14 Şekil hafıza özellikleri.....	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

HY	: Hint yağı
PEG	: Polietilen glikol
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
BDO	: 1,4-bütandiol
PU	: Poliüretan
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
TGA	: Isıl gravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DMA	: Dinamik mekanik analiz
MR	: Magnetoreolojik
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
R_f	: Şekil kararlılığı
R_r	: Şekil hatırlama
M_c	: İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı
ν_c	: Çapraz bağ yoğunluğu
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 : Kullanılan kimyasalların özellikleri.....	22
Tablo 4.1 : Poliüretana ait karakteristik FT-IR pikleri.....	30
Tablo 4.2 : Poliüretan kompozitlerin DSC analizinden elde edilen T_g , T_m ve % kristalinite değerleri.....	31
Tablo 4.3 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin DMA analizinden elde edilen T_g değerleri.....	32
Tablo 4.4 : Poliüretan filmlerin TGA sonuçları	35
Tablo 4.5 : Poliüretan filmlere ait E' , ν_c ve M_c değerleri.....	35
Tablo 4.6 : Poliüretan filmlerin ısı iletkenlik katsayıları.	36
Tablo 4.7 : Poliüretan filmlerin çekme testi sonuçları.	36
Tablo 4.8 : Poliüretan filmlerin temas açıları.....	37
Tablo 4.9 : Poliüretan filmlerin şişme oranları	38
Tablo 4.10 : Poliüretan filmlerin jel içerikleri.	38
Tablo 4.11 : Poliüretan filmlerin yoğunlukları.	39
Tablo 4.12 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (65°C)	51
Tablo 4.13 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (40 °C)	52
Tablo 4.14 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (İndüksiyon)	53

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Polinorbornen.	2
Şekil 2.1 : Şekil hafıza etkisinin moleküler mekanizması.	5
Şekil 2.2 : Şekil hafıza mekanizması.	6
Şekil 2.3 : DSC grafiği.	8
Şekil 2.4 : Şekil hafızalı poliüretanın TGA grafiği.	8
Şekil 2.5 : Şekil hafızalı poliüretanın DMA grafiği.	9
Şekil 2.6 : 3 boyutlu basınç-gerilim-sıcaklık grafiği.	10
Şekil 2.7 : Düşük sıcaklıkta yaşlandırma.	11
Şekil 2.8 : Bükülme testi.	12
Şekil 2.9 : Üretan oluşumu.	13
Şekil 2.10 : Poliüretanın iki boyutlu yapısı.	14
Şekil 2.11 : Şekil hafızalı vida.	15
Şekil 2.12 : Şekil hafıza etkisi ile kendi kendine düğümlenebilen polimerik ip.	15
Şekil 2.13 : Şekil hafızalı poliüretan tel.	16
Şekil 2.14 : Farklı kil miktarı içeren şekil hafızalı poliüretanın şekil hatırlaması.	17
Şekil 3.1: (a) Polietilen glikol (PEG) ve (b) HY'nin kimyasal yapısı.	21
Şekil 3.2 : (a) HDI ve (b) BDO'nun kimyasal yapısı.	21
Şekil 4.1 : Manyetitsiz poliüretanın FT-IR spektrumu.	30
Şekil 4.2 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin depolama modülleri (E').	33
Şekil 4.3 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin kayıp modülleri (E'').	34
Şekil 4.4 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin depolama modülleri (tan δ).	34
Şekil 4.5 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (1000 büyütme).	40
Şekil 4.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (1000 büyütme).	40
Şekil 4.7 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (2000 büyütme).	41
Şekil 4.8 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (2000 büyütme).	41
Şekil 4.9 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (5000 büyütme).	42
Şekil 4.10 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (5000 büyütme).	42
Şekil 4.11 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (7000 büyütme).	43
Şekil 4.12 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (7000 büyütme).	43
Şekil 4.13 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.	44
Şekil 4.14 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.	45
Şekil 4.15 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.	45
Şekil 4.16 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.	46
Şekil 4.17 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.	46
Şekil 4.18 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.	47

Şekil 4.19 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.....	47
Şekil 4.20 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.....	48
Şekil 4.21 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.....	48
Şekil 4.22 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.....	49
Şekil 4.23 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.....	49
Şekil 4.24 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.....	50
Şekil 4.25 : Tekrarlı şekil kararlılığı oranı.....	51
Şekil 4.26 : Tekrarlı şekil hatırlama oranı	52
Şekil A.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	66
Şekil A.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	66
Şekil A.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	67
Şekil A.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	67
Şekil A.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	68
Şekil A.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.	68
Şekil B.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	69
Şekil B.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	69
Şekil B.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	70
Şekil B.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	70
Şekil B.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	71
Şekil B.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.	71
Şekil C.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	72
Şekil C.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	72
Şekil C.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	73
Şekil C.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	73
Şekil C.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	74
Şekil C.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.	74
Şekil D.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	75
Şekil D.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	75
Şekil D.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	76
Şekil D.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	76
Şekil D.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	77
Şekil D.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.	77

DEMİR İÇEREN ŞEKİL- HAFIZA ÖZELLİĞİNE SAHİP POLİÜRETAN JELLERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Poliüretanlar, şekil hafıza özelliğine sahip olmalarından dolayı son yıllarda ilginin giderek arttığı akıllı malzemelerdir. Sahip oldukları mekanik, termal, manyetik ve biyoyumluluk özelliklerinden dolayı stent, implant, ilaç salınımı gibi biyomedikal alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde, özellikle medikal alanda, polimer ve manyetik özelliğe sahip malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler büyük ilgi çekmektedir. Bu kompozitler sayesinde manyetik alan altında da şekil hafıza özelliği gösterebilen polimerik malzemeler geliştirilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, medikal alanda kullanılmak üzere, manyetik alanda şekil hafıza özelliği gösteren biyoyumlu poliüretan (PU) jeller sentezlemektir. Çalışmada; poliüretan ve manyetit (Fe_3O_4)’ten oluşan polimerik kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Bu kompozitlerin sentezinde, poliöl olarak polietilen glikol 300 (PEG300), polietilen glikol 3000 (PEG3000) ve hint yağı (HY), zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BDO), izosiyanat kaynağı olarak heksametilen diizosiyanat (HDI) kullanılmıştır. HY aynı zamanda sentezde çapraz bağlayıcı görevi de görmektedir. Sentezlerde herhangi bir çözücü veya katalizör kullanılmamıştır. Sentezlenen PU filmlerin ısı etkisi haricinde manyetik alan altında da şekil hafıza özelliği gösterebilmesi için poliüretan filmlerin içerisine mikro boyutta Fe_3O_4 partikülleri eklenmiştir. Manyetitin, poliüretan içerisindeki miktarı ağırlıkça %0 ile %10 arasında değişmektedir. Böylelikle manyetit yüzdesinin, manyetik alan altında ve değişik sıcaklarda kompozit malzemenin şekil hafıza özelliğine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada HY/PEG oranları sabit tutularak sadece film içerisindeki manyetit yüzdelерinin şekil hafıza performansına etkisi araştırılmıştır.

Manyetit içeren PU filmlerin şekil hafıza performansları belirlenirken, oldukça basit fiziksel bir test olan bükülme testinden faydalanılmıştır. Bu test ile PU filmlerin, şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları belirlenmiştir. PU filmlerin sentezinde HY/PEG oranı değiştirilmediğinden sert bölge içeriği tüm filmlerde aynıdır. PU filmlerin biyoyumlu olması sebebiyle olası biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, filmlerin öncelikle 40 °C’de şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları incelenmiştir. Ayrıca bükülme testleri 65 °C sıcaklık ve manyetik alan altında uygulanarak sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır.

Manyetit partikülü içeren PU filmlerin yapısal karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, ısı karakterizasyonu için ise ısı gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve viskoelastik özelliklerin belirlenebilmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) cihazları kullanılmıştır. Sentezlenen PU filmlerin saf su içerisinde şişme davranışları ve Soxhlet ekstraktörü ile yüzde jel içerikleri belirlenmiştir. PU kompozit filmlerin çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı, DMA verilerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Manyetit katkısının poliüretanın hidrofilik özelliğine etkisini belirlemek amacıyla, sentezlenen PU filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Poliüretan kompozitlerin şekil hafıza özelliğini etkileyen parametreler; sert bölge içeriği, kristalinite, camsı geçiş sıcaklığı, çapraz bağ yoğunluğu ve film içerisindeki katkı maddesi miktarıdır. Yapılan çalışmada, sert bölge içeriği sabit

tutularak manyetit katkısının şekil hafıza özelliğine etkisi araştırılmıştır. PU film içerisinde değişen manyetit yüzdesi, kristalinite, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerlerini etkilemektedir. Bu nedenle şekil hafıza performansı katkı yüzdesi ile farklılık göstermektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre; PU film içerisindeki manyetit yüzdesi arttıkça malzeme sertleştiğinden şekil kararlılığı (R_f) katkısız poliüretana göre azalmaktadır. Ancak bu özellik şekil hatırlama (R_r) oranının artmasına neden olmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, şekil hatırlama basamağı 40 ve 65°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ve manyetik alan altında uygulanmıştır. Bükülme testinin ilk basamağı olan ısıtma basamağı 40 ve 65 °C’de, ikinci basamağı olan soğutma basamağı ise 4 °C’de uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 65 °C R_f ve R_r değerleri daha yüksektir. Şekil hafıza özelliğinin tekrar kullanabilirliğini araştırmak amacı ile bükülme testi her numune için, aynı örnekte 10 defa tekrarlanmıştır ve şekil hafıza performanslarında önemli bir değişme olmamıştır. Beklendiği şekilde, manyetit yüzdesinin artması ile PU kompozitlerin yoğunlukları da artmıştır. Sentezlenen PU filmlerdeki manyetit katkısı arttıkça, filmlerin su tutma kabiliyeti zorlaşmış ve şişme oranları azalmıştır. Manyetit katkısı poliüretan filmlerin yüzey hidrofilik özelliğinin azalmasına sebep olmuştur.

Çalışma sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, manyetitin de insan sağlığına herhangi bir zararı olmadığı bilindiğinden, %0-10 manyetit içeren poliüretan filmlerin şekil hafıza özelliğinden faydalanılarak vücut içi uygulamalarda kullanılabilecek biyomedikal malzemeler hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır.

PREPARATION OF SHAPE MEMORY POLYURETHANE GELS CONTAINING IRON

SUMMARY

There are many interesting materials in the world, and every day a new one is produced according to the needs with engineering applications. One of the most important of these materials are able to maintain the original shape against changing physical and chemical stimuli. The types of stimuli include; heat, voltage, pressure, electric current, magnetic field, change of pH, solvent or moisture level, light and other factors. These type of materials are known as stimuli-responsive materials. Stimuli-responsive materials are used in many areas due to protect their original shape against these stimulus. Stimulus-responsive polymers and composites in recent years, drug release, and in issues such as gene transfer has become a very important materials.

Showing heat sensitivity of shape memory polymers are composed of crystalline phase and amorphous phase. Melting point and glass transition temperature, is a key information nematic phase transition from the isotropic phase. Physical and chemical crosslinking is an important factor for ability to return to the original shape.

Developed most important shape memory materials are shape memory alloys and shape memory polymers. Shape memory polymers based on polynorborne is manufactured as first generation shape memory polymers in 1984 by Nippon Zeon Company in Japan. Later trans-izopoliprem and styrene-butadiene based shape memory polymers have been developed. Thermoplastic shape memory polyurethane was invented in 1990 by Dr. S. Hayashi.

The main advantages of shape memory polymers are; low density and price, easy production of high quality, high tension strength, shape recovery in wide temperature range, high damping ratio in transition region, low-cost recycling, excellent chemical stability, biocompatibility, high biodegradability, suitability to use in the human body and flexibility.

Shape memory polymers are important materials that have dual-shape capability. Shape memory effect only relies on the molecular architecture. Therefore, material properties can be adjusted with monomer type or comonomer ratio. Shape memory polymers, stimuli sensitive switches is equipped with an elastic polymer networks. Polymer network comes from molecular switches and netpoints. Physical or chemical crosslinking determines the shape of permanent polymer network. Physical crosslinking of the polymers is observed in morphology occurring in areas that have at least two segregated domains. High thermal transition temperature of these areas serves as netpoints (a hard segment). Second high thermal transition temperature transition zones acting as molecular switches. The shape memory polymer network are composed of crosslinks or covalent bonds.

Physical crosslinking is carried out by crystallization or vitrification of domains at transition temperature. Shape memory polymers can be easily deformed above the glass transition temperature. A small force is sufficient for the preservation of the temporary shape. T_g is glass transition temperature that is activated that shape memory effect in shape memory polymer. Shape memory polymer below T_g is rigid, glassy state and hard to deform. In this case, soft segment of the shape memory polymer is frozen state. Significant segmental motion can not be observed in this region. In glassy state, the rigid material is hard to deform. When the shape memory polyurethane

heated, material enters the glass transition region. Within this range, the soft segment moves and the heat capacity the shape memory polymer increases.

Polyurethanes, is smart material, gradually increasing attention in recent years due to their shape-memory property. They started to be used widely in the biomedical field such as stent, implant and drug delivery because of its mechanical, thermal, magnetic and biocompatibility properties.

Nowadays, especially composite materials, is prepared by using material having magnetic properties, have great interest for use in the medical field. Through these composites, polymeric materials are being developed that show the shape-memory property under a magnetic field.

The aim of this study, to be used in the medical field, synthesizing biocompatible polyurethane (PU) gels showing shape-memory property under magnetic field .In the study; polymeric composite materials formed by polyurethane and magnetite (Fe_3O_4) will be synthesized. In the synthesis of these composite, polyethylene glycol 300 (PEG300), polyethylene glycol 3000 (PEG3000), and castor oil (CO) as polyol, 1,4-butanediol (BDO) as chain extender, hexamethylene diisocyanate as the isocyanate source (HDI) were used. Castor oil is also crosslinking agent in the synthesis. Any solvent or catalyst are used in the synthesis. Micro magnetite (Fe_3O_4) was added into synthesized polyurethane films in order to show shape-memory feature under magnetic field except the effect of heat. The magnetite ranges from 0% to 10% amount by weight in the polyurethane. Thus, the percentage of magnetite, under different magnetic field and its effect at various temperature on shape-memory property of the composite materials were investigated. Only the performance of magnetite percentage effect on shape-memory feature was investigated keeping CO / PEG ratio constant in the study.

In determining of shape-memory performance of PU containing different percentage of magnetite, bending test, which is relatively simple test, was utilized. With this test, PU films' shape fixity and shape recovery ratio were determined. CO / PEG ratio of PU films in the synthesis is not changed so that contents of rigid area is the same in all the films. Hence, contents of rigid area is encountered as an invariant parameter in shape-memory performance and its impact is not examined. In the bending test, the effect of the percentage of magnetite on polyurethane's shape-memory properties were investigated. Due to the biocompatibility of PU films, to investigate the availability of possible biomedical applications, the shape fixity at 40 ° C and shapes recall rates of films were analyzed. Furthermore, bending test results, applied under 40° C and 65° C temperature and magnetic field were compared with each other.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy for structural characterization, thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) for thermal characterization and dynamic mechanical analysis to determine the viscoelastic properties (DMA) devices are used for determining of synthesized magnetite particles PU films' properties. The swelling behavior of the synthesized PU films in pure water and the percent gel content is determined with the Soxhlet extractor. Average molecular weight of crosslinking density and between the two crosslinks of PU composite films are calculated starting from the DMA data. Contact angle measurement of the synthesized PU films in order to determine the effect of the hydrophilic property of the polyurethane with magnetite additive was performed.

Contents of hard segments, crystallinity, transition temperature, crosslinking density and the additive in the film affects shape-memory property of the polyurethane. In this

study, the contents of hard segments kept constant, impacts of magnetite additive on the shape-memory properties was investigated. Varying percentage of magnetite in PU films affects crystallinity the transition temperature, and crosslinking density value. Therefore, shape-memory performance varies the percentage of additive. According to the results obtained in the study; increasing magnetite percentages in PU film, caused to decrease shape fixity ratio (R_f) due to hardening of material. On the other hand, shape recovery (R_r) increased by increasing magnetite percentage in the films.

In this study, shape recovery step applied at two different temperature, 40 °C and 65 °C, and under magnetic field. The first step of the bending test, the heating step, was at 40 °C or 65 °C and the second step, is cooling step, was performed at 4 °C. According to the results obtained, R_f and R_r were increased a little with increasing temperature. In order to determine reusability of a sample, its shape memory behavior was determined in ten consecutive measurements by bending test. Glass transition temperature of all the synthesized PU films are quite lower than the room temperature. As expected, with increasing percentage of magnetite, the density of PU composites showed also an increase. With increasing percentage of additive in the synthesized PU films, the water retention of films became difficult and swelling ratio was decreased. Magnetite additive caused the decrease of the surface hydrophilic properties of the polyurethane films.

The overall result of the study is that magnetite added polyurethane films have a great potential for biomedical applications as shape memory material.

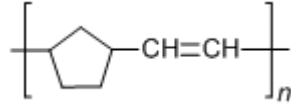
1.GİRİŞ

Dünya üzerinde ilginç birçok malzeme bulunmaktadır ve her geçen gün ihtiyaca göre mühendislik uygulamalarıyla bir yenisi üretilmektedir. Bu malzemelerin en önemlilerinden biri de; değişen fiziksel ve kimyasal uyarıcılara karşı orijinal şeklini koruyabilen şekil hafıza özellikli malzemelerdir. Uyarıcılar; sıcaklık, gerilim, basınç, elektrik akımı, manyetik alan, pH değişimi, çözücü veya nem oranı, ışık ve diğer faktörlerdir. Şekil hafıza özellikli malzemelerin bu etkiler karşısında şekillerini koruyabilme yetenekleri, onlardan birçok alanda faydalanmayı sağlamaktadır. Uyarıcı-tepkili polimerler ve kompozitleri son yıllarda ilaç salınımı ve gen aktarımı gibi konularda oldukça önemli bir malzeme haline gelmiştir[1,2].

Isı hassasiyeti gösteren şekil hafızalı polimerler; kristalin faz, amorf faz veya sıvı kristal fazdan meydana gelmektedir. Erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı, izotropik fazdan nematik faza geçişte anahtar bilgi konumundadır. Yapıdaki fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar, orijinal şekle geri dönebilme yeteneğinde önemli bir faktördür.

Şekil hafıza özelliği; çeşitli uyarıcı etkilerin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra malzemenin orijinal şekline geri dönebilme kabiliyetidir. Uyarıcı-tepkili malzemeler şekillerini değiştirebilme yeteneğine sahip malzemelerdir. Uyarıcı-tepkili malzemelerden olan şekil hafızalı malzemeler ise; uyarıcı etki ortamda yokken geçici şekillerini korurlar[3].

Geliştirilen en önemli şekil hafızalı malzemelerden biri şekil hafızalı alaşımlar, bir diğeri ise şekil hafızalı polimerlerdir. Şekil hafıza özellikli polimerler sınıfına giren ısıyla şekil değiştiren polimerlerin tarihi, şekil hafızalı alaşımların icadından öncesine, 1906 yılına dayanmaktadır. Şekil 1.1'de kimyasal yapısı gösterilen polinorbornen bazlı şekil hafızalı polimerler, 1984 yılında Japonya'da Nippon Zeon Şirketi tarafından, ilk nesil şekil hafızalı polimer olarak üretilmiştir[1,4]. Daha sonra trans-izopoliprem ve stiren-butadien bazlı şekil hafızalı polimerler geliştirilmiştir. Bugün de piyasada olan şekil hafızalı termoplastik poliüretan, Dr. S. Hayashi tarafından 1990 yılında geliştirilmiştir.



Şekil 1.1 : Polinorbornen.

Bir diğer şekil hafızalı polistiren bazlı termoset polimer, ABD'deki Cornerstone araştırma grubu tarafından pazarlanmıştır. Diğer benzeri alaşımlarla karşılaştırıldığında şekil hafızalı polimerlerin başlıca avantajları; düşük yoğunluk ve fiyat, yüksek kalitede kolay üretim, gerilime yüksek dayanım, şekil hatırlamada geniş sıcaklık aralığı, geçiş bölgesinde yüksek sönümlenme oranı, düşük maliyetle geri kazanım, mükemmel kimyasal stabilite, biyouyumluluk, yüksek biyobozunurluk, insan vücudunda kullanmaya elverişlilik ve esnekliktir [1,2,5].

Bu çalışmada; PEG 300 ve PEG 3000, hint yağı, hekzametilen diizosiyanat, 1,4-bütandiol ve manyetit kullanılarak, katalizör ve çözücü kullanılmadan 6 farklı manyetit yüzdesinde (%0-%10) poliüretan kompozit filmler hazırlanmıştır. Poliüretan sentezleri, tek basamaklı kütle polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin ısı karakterizasyonu; diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısı gravimetrik analiz, yapısal karakterizasyonu; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazları ile belirlenmiştir. Poliüretan filmlerin viskoz ve elastik özelliklerini belirlemede ise dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı kullanılmıştır. Kompozitlerin kristalinite değerleri hesaplanırken, DSC cihazından elde edilen entalpi farkları (ΔH) kullanılmıştır. Sentezlenen malzemelerin şekil hafıza özelliklerini belirlemek için ise farklı sıcaklıklarda ve manyetik alan altında, numunelere bükülme testi uygulanmıştır. Poliüretan filmlerin yüzey hidrofilite, temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Polimerlerin iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (ν_c) DMA verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

2. TEORİ

2.1. Polimer Jeller

Polimer jel; herhangi bir çözücü içerisinde çözünmeyen, 3 boyutlu ağ yapısına sahip şişirilmiş polimerdir. Polimer jeller, jelleşme ajanları ile sıvı özelliklerini kaybetmiş katılardır ve artık o katının özelliklerini gösterirler. Bu nedenle jellerin kesin bir tanımı yapılamamaktadır. Jeller, dış etkenlere karşı çeşitli tepkiler vererek, çevresel değişimlere uyum sağlarlar. Sentetik veya doğal birçok jel, sudan meydana gelmektedir ki bunlar hidrojel olarak adlandırılmaktadır. Birçok polimer jel, sıcaklık, pH, manyetik alan, elektrik alan, çözücü, ışık ve basınç gibi uyarıcılara karşı değişim göstermektedir. Bundan dolayı, polimer jeller akıllı jeller olarak adlandırılmaktadır.

Polimer jeller, yapılarındaki çapraz bağ türüne, jel yapısının şekli, boyutu ve çözücü türüne göre gruplanırlar. Jeller çözücüsüne göre; aerojel, hidrojel ve organik jel olarak sınıflandırılmaktadır.

Polimer jeller, yapılarındaki çapraz bağa türüne göre kimyasal ve fiziksel jeller olarak iki gruba ayrılabilir. Jeller genellikle kimyasal bağ ile oluşurlar, bu nedenle tekrar çözünmezler ve bu tür jellere tersinmez jeller denir. Fiziksel bağlı jeller ise zincirler arası hidrojen bağları, van der waals kuvvetleri, iyonik bağlar, koordinasyon bağları gibi zayıf kuvvetlerle çapraz bağlanma sonucu oluşur ve başlangıç koşullarına dönebilirler.

Polimer jellerde, kimyasal bağ ile ağ yapısı oluşturmak için iki yöntem mevcuttur. Bunlardan ilki polimerizasyon sırasında çapraz bağlama, diğeri ise kimyasal reaksiyon sonrasında lineer polimer zincirleri sentezlemektir [1].

2.2. Manyetik Jeller

Manyetik alana uyumlu polimerik jeller ferrojel olarak adlandırılmaktadır. Ferrojeller, manyetik alan altında şekil değiştirmektedir. Ferrojellerin ağ yapısı içerisinde manyetik parçacıklar mevcuttur. Diğer jeller ile kıyaslandığında, manyetik jeller daha esnektir [1,6].

2.3. Şekil Hafızalı Polimerler

Şekil hafızalı malzemeler, şekil değişikliğine neden olan dış uyarıcılarının ortadan kalkmasıyla orijinal şekillerine geri dönebilen malzemelerdir. Bu yetenek şekil hafıza etkisi olarak bilinmektedir. Şekil hafıza etkisi bu malzemelerin uzay mühendisliği ve medikal cihazlarda kullanımına olanak sağlamaktadır [7,8].

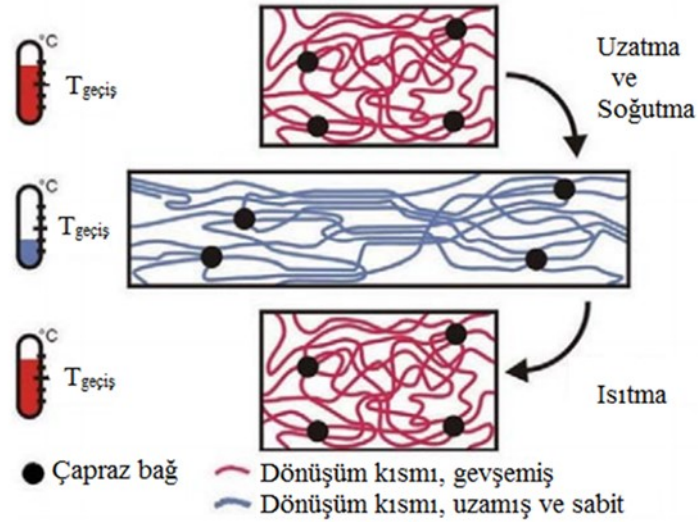
Şekil hafızalı polimerler, günlük hayattaki pek çok uygulamada karşımıza çıkar. Örneğin; akıllı kumaşlar, elektronik cihazlarda kullanılan ısıyla büzüşebilen tüpler, paketleme filmleri, akıllı medikal cihazlar, laparoskopik cerrahi için implantlar, uzay araçlarında kendi kendine açılabilen güneşlikler gibi. Bu örnekler, şekil hafıza teknolojisinde mümkün olan uygulamaların sadece küçük bir kısmıdır.

Şekil hafızalı polimerler, geçici şeklini koruyabilen ve ardından dış etkilerle orijinal şekline dönebilen, çift yönlü şekle sahip malzemelerdir[9]. Şekil hafızalı polimerde ışık ve sıcaklık en sık kullanılan uyarıcılardır. Şekil hafıza etkisi, sadece molekül yapısına dayanmaktadır ve tekrar eden birimlerde özel bir kimyasal yapıya ihtiyaç duymamaktadır. Bu nedenle, mekanik özellikler gibi malzemenin yapısal özellikleri, monomer türü veya komonomer oranı gibi moleküler parametrelerin değiştirilmesiyle özel olarak ihtiyaç duyulan uygulamalara uyarlanabilirler.

Şekil hafıza özelliğini polimer kendi kendine göstermez. Şekil hafıza, polimer morfolojisinin ve özel süreçlerin bir kombinasyonudur. Dış uyarıcılara karşı şekil hafızalı polimerler eski şekillerine dönmek ister. Uyarıcı tekrar tekrar uygulandığında, şekil hafızalı polimerler her seferinde ilk şekline dönmek ister. Bu çevrim içerisinde şekil hafızalı polimerler, farklı geçici şekillere sahip olurlar.

Şekil hafızalı polimerler, uyarıcıya karşı hassas olan bağlantı noktalarıyla donatılmış elastik polimer ağlardır. Polimer ağı, moleküler bağlantı noktalarından ve çapraz bağlardan meydana gelmektedir. Çapraz bağ kimyasal veya fiziksel olabilmektedir ve polimer ağının kalıcı şeklini belirlemektedir. Fiziksel çapraz bağlanma, en az iki ayrı morfolojiye sahip alandan meydana gelen polimerlerde görülmektedir. Bu bölgelerden yüksek ısı geçiş sıcaklığına sahip olanlar sert bölge görevi görmektedir. İkinci yüksek ısı geçiş sıcaklığına ($T_{geçiş}$) sahip bölgelerse dönüşüm bölgeleri olarak davranmaktadır. Eğer çalışma sıcaklığı $T_{geçiş}$ sıcaklığından yüksek ise, $T_{geçiş}$ sıcaklığının üzerinde polimer ağının entropik elastik davranışının sonucu olarak,

dönüşüm kısımları hareketlenmeye başlamaktadır. Eğer numune dış kuvvet tarafından deforme edilirse, dış kuvvet kaldırıldığında numune başlangıçtaki şekline geri dönmek ister [10,11]. Uyarıcısı sıcaklık olan, şekil hafıza etkisinin moleküler mekanizması Şekil 2.1’de gösterilmektedir [12].



Şekil 2.1 : Şekil hafıza etkisinin moleküler mekanizması.

Şekil hafızalı polimerlerdeki çapraz bağlar, fiziksel etkileşimlerle veya kovalent bağlanma ile oluşmaktadır. Fiziksel çapraz bağlanma, vitrifikasyon veya geçiş sıcaklığındaki bölgelerin kristalizasyonu ile gerçekleşmektedir. Tersinir kovalent çapraz bağ, fonksiyonel grupların zincir kısımlarına bağlanması ile oluşmaktadır.

Birçok şekil hafızalı polimer için ısı bir uyarıcıdır. Isı uyarıcısına maruz kalan polimerler ilave çapraz bağlarda bölünmeye uğrar. Eğer bu ilave çapraz bağlar fiziksel etkileşimlere dayanıyor ise, $T_{geciş}$ sıcaklığında daha büyük farklılık yaratabilir. Camı geçiş geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşirken, erime ona oranla daha küçük sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Çapraz bağlı fonksiyonel gruplar fototersinir reaksiyonlara uğrayabilirler ise; ışık, şekil hafıza teknolojisinde uyarıcı olarak kullanılabilir. Elektrik akımı veya elektromanyetik alan malzemeyi dolaylı yoldan ısıtmak için kullanılabilir uyarıcılardır [1,4,11].

Şekil hafıza özelliği, farklı uyarıcılar ve çevrimsel mekanik testler ile ölçülebilir. Işık veya sıcaklığa bağlı termomekanik ve fotomekanik birçok test yöntemi geliştirilmiştir.

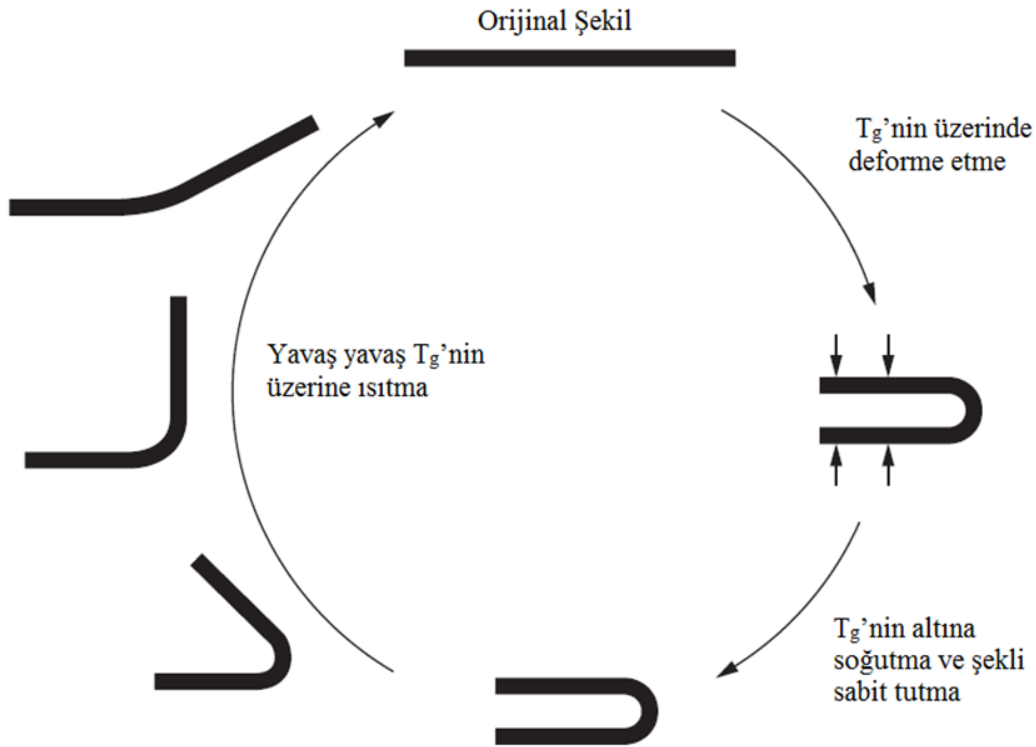
2.3.1 Şekil hafızalı polimerlerin karakterizasyon test yöntemleri

2.3.1.1 Şekil-hafıza performans testi

Bu bölümde, polimerlerin şekil hafıza performansının nasıl belirlendiği açıklanmıştır.

Sıcaklığa yanıt veren şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza özelliği aşağıdaki basamakları içermektedir (Şekil 2.2).

1. Şekil hafızalı polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde kolayca deforme edilebilirler. Küçük bir kuvvet deforme şeklin korunması için yeterlidir.
2. Polimer T_g 'nin altına soğutulduğunda, polimer üzerindeki kuvvet uzaklaştırılır ise deformasyonun büyük bir kısmı korunur. Polimerin aldığı bu şekil geçici şekil olarak adlandırılmaktadır.
3. Malzeme T_g sıcaklığının üzerine ısıtıldığında orijinal şekline geri dönmektedir.
4. Şekil hafıza etkisi, defalarca tekrarlanabilir bir özelliktir.



Şekil 2.2 : Şekil hafıza mekanizması.

Uygulanan bu basamaklar sıcaklığa duyarlı şekil hafızalı polimerlerin özelliklerini belirlemedeki en tipik yaklaşımdır [1,13].

2.3.1.2 Termomekanik testler

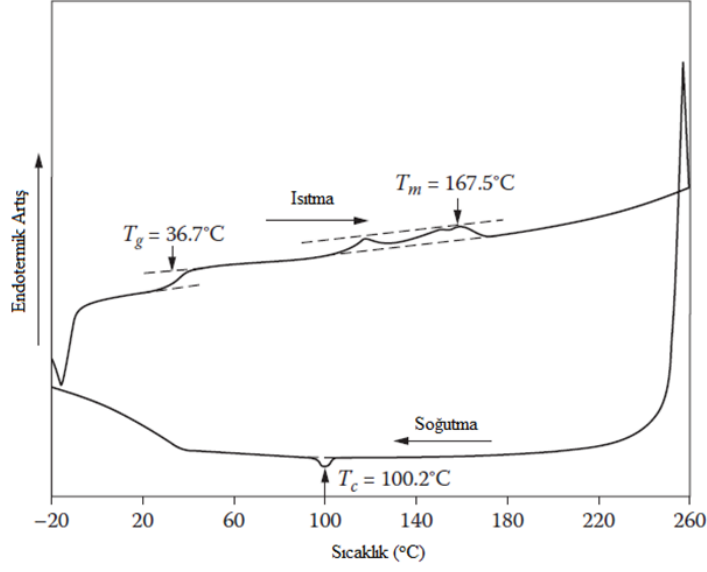
Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin karakterizasyonu; diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), dinamik mekani analiz (DMA) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır [14].

Şekil hafızalı poliüretanın şekil hafıza ve termomekanik özelliklerini ortaya koymak için eter bazlı şekil hafızalı termoplastik poliüretan kullanılmıştır. Bu malzeme sıcaklığa duyarlıdır çünkü şekil hafızasını tetikleyici faktör sıcaklıktır. Bazı şekil hafızalı polimerlerde şekil hafıza etkisi gözlemlenirken, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yerine erime sıcaklığı (T_m) temel alınmaktadır [15].

T_g , sıcaklığa duyarlı şekil hafızalı polimerlerde şekil hafıza etkisinin aktif hale geldiği ve camsı geçişin olduğu sıcaklıktır. T_g 'nin altında şekil hafızalı polimer, camsı durumda, sert ve deforme etmesi zordur. Bu durumda, şekil hafızalı polimerdeki yumuşak bölge donmuş durumdadır. Bu bölgede önemli segmental hareket gözlenemez. Camsı durumdayken, sert malzemeyi deforme etmek oldukça zordur[16,17].

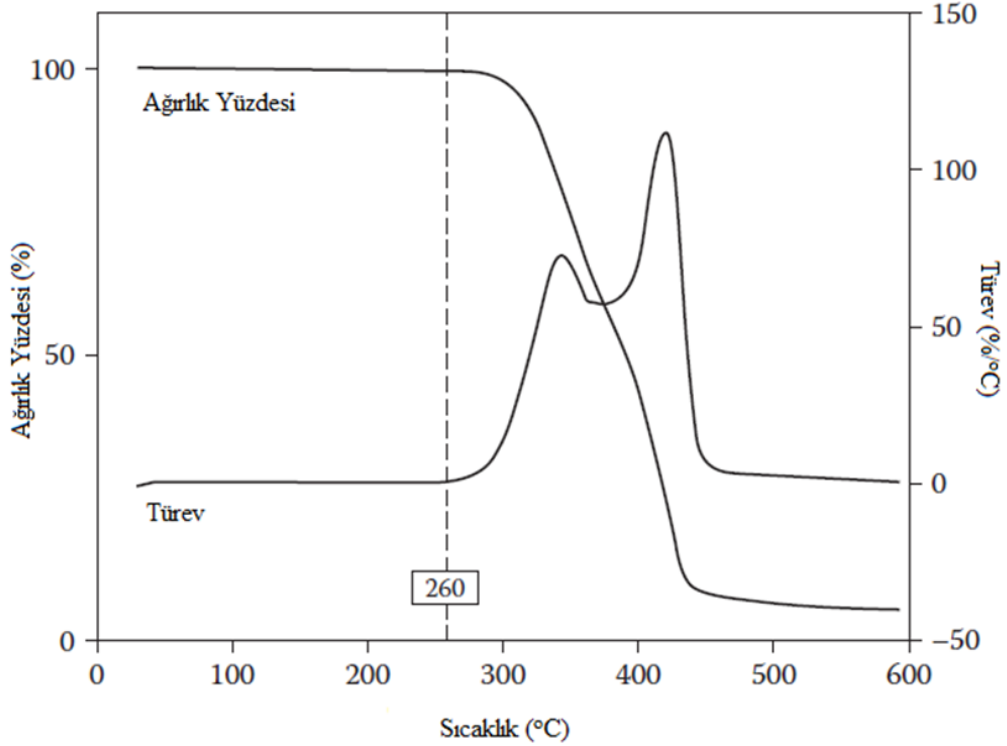
Şekil hafızalı poliüretan ısıtıldığında, malzeme camsı geçiş bölgesine girer. Bu geçiş, ani bir şekilde başlamaz veya bitmez, belli bir sıcaklık aralığını kapsar. Bu aralık içerisinde, yumuşak bölge hareket eder ve şekil hafızalı polimerin ısı kapasitesi artar. Geleneksel yaklaşımlardan birine göre, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısı kapasitesindeki artış basamağını belirlemek ve bu artıştan T_g 'yi hesaplamak için kullanılmaktadır. T_g , camsı geçiş aralığındaki ısıtma eğrisinin orta noktası olarak tanımlanmaktadır. Yüksek ısıtma sıcaklığı, yüksek T_g 'ye sebep olmaktadır [1,18]. Şekil 2.3'te DSC grafiği görülen şekil hafızalı polimer bir ısıtma ve soğutma döngüsüne tabi tutulmuştur.

Camsı geçişin 30 ve 40°C sıcaklık aralığında meydana geldiği görülmektedir. Bu şekil hafızalı poliüretanın DSC sonuçlarına bakıldığında, ısıtma eğrisi üzerinde camsı geçiş ve erime görülmektedir ve bu nedenle yarı kristal polimer olduğu anlaşılmaktadır. Şekil hafızalı polimer 110°C'de erimeye başlamaktadır ve polimerin 180°C'de komple eridiği görülmektedir. Bu numune yaklaşık 100.2 °C'de kristalize olmaktadır. Erime sıcaklığı (T_m) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c), sırasıyla erime bölgesinde ve kristalizasyon bölgesindeki pikler olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.3 : DSC grafiği.

Termogravimetrik analiz, şekil hafızalı poliüretanın ısı kararlılığını araştırmaktadır [19]. Şekil 2.4'teki grafik incelendiğinde, şekil hafızalı poliüretanın bozunma sıcaklığı 260°C olarak belirlenmiştir.

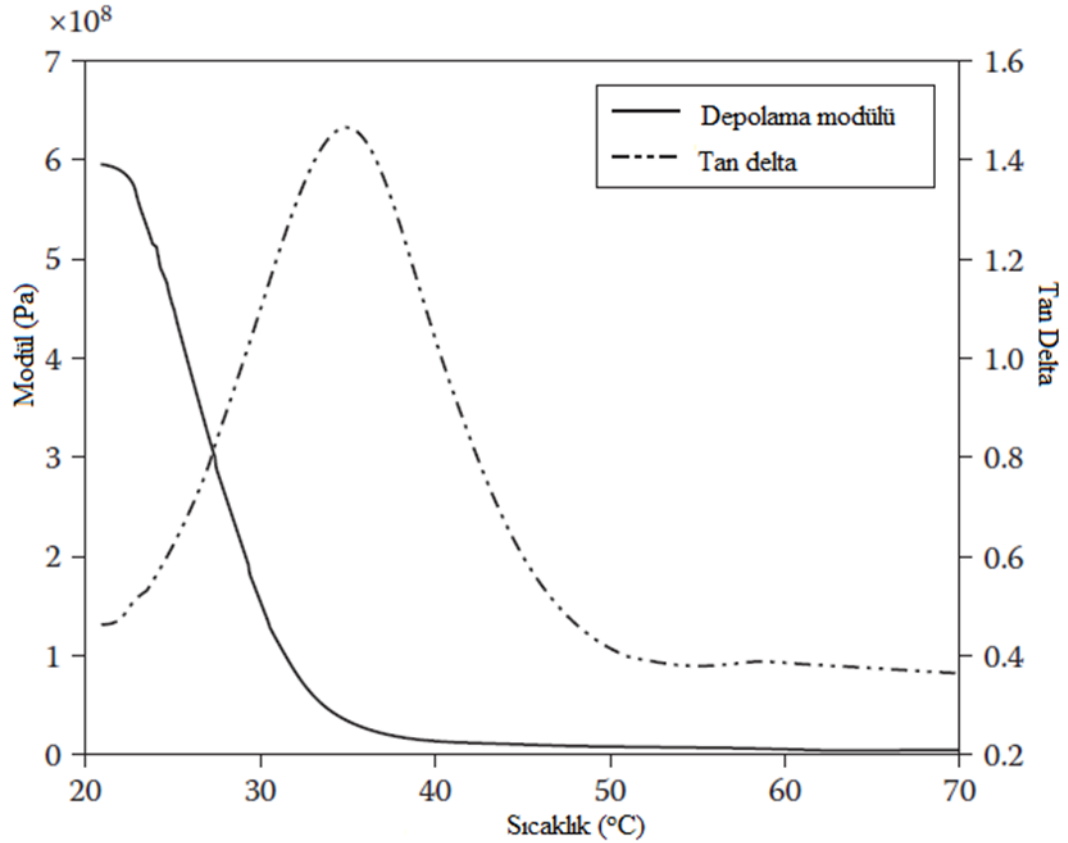


Şekil 2.4 : Şekil hafızalı poliüretanın TGA grafiği.

Dinamik mekanik analiz (DMA), şekil hafızalı poliüretanın dinamik mekanik özelliklerini araştırmak için kullanılmıştır. Bu testte, sinüsoidal küçük bir kuvvet

uygulanmakta, numune esnetilerek deforme edilmektedir. Mükemmel derecedeki elastik malzemelerde, gerilme ve uzama eğrileri tamamen birbirinin aynısıdır. Dinamik kuvvet altında, uzamanın gerilim ile orantılı olmasından dolayı gerilim-uzama eğrileri, 90° faz dışıdır. Şekil hafızalı poliüretan aynı zamanda hem esnek şekilde tepki verir hem de akar. Bu nedenle gerilme ve uzama eğrileri 90°'den küçük bir faz açısıyla (δ) birbirinden ayrılmaktadır. DMA; uzama, gerilim ve de δ değerlerini ölçmektedir.

Depolama modülü, kayıp modülü ve tanjant delta değerleri sıcaklık değerine karşılık hesaplanmaktadır. Depolama modülü malzemenin elastik kısmının, kayıp modülü ise malzemenin viskoz kısmının modülüdür. Tanjant delta, depolama modülünün kayıp modülüne oranı olarak tanımlanmaktadır ve malzemenin sönümleme kabiliyetini göstermektedir. DMA'da mekanik titreşim hızı, sonuçları önemli şekilde etkilemektedir. Şekil hafızalı poliüretanın DMA eğrileri Şekil 2.5'te görülmektedir.



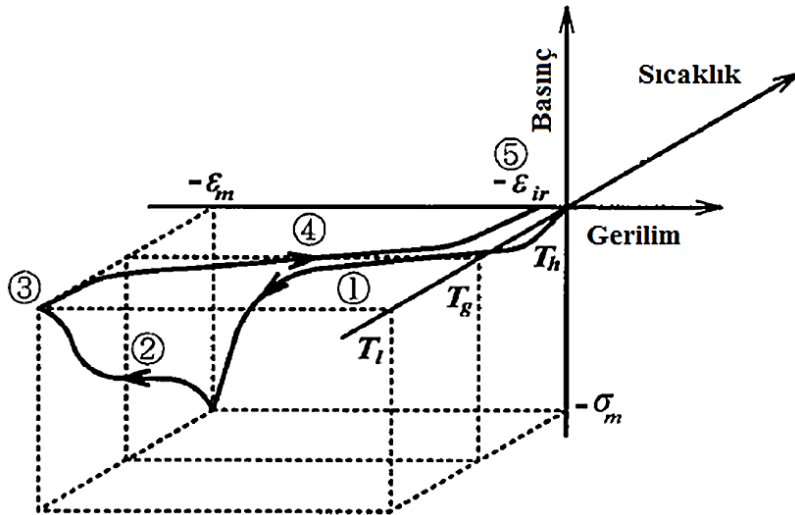
Şekil 2.5 : Şekil hafızalı poliüretanın DMA grafiği.

Sonuçlara göre, depolama modülü malzemenin sertliği ile alakalıdır ve camı geçiş bölgesinde keskin bir şekilde azalmaktadır. Tanjant delta, camı geçiş boyunca maksimum 1.45'e ulaşmaktadır. Tipik bir lastiğin tanjant delta değeri 0.2 ile 0.4 arasındadır. Bu noktadan hareketle; şekil hafızalı poliüretan, camı geçiş bölgesinde

iyi bir sönümleyici malzeme olarak kullanılabilir. Tanjant delta piki, T_g 'nin alternatif diğer bir tanımıdır. Kullanılan şekil hafızalı poliüretanın T_g değeri DSC ile elde edilen değerden biraz düşüktür. Bu ufak fark, DSC'de yüksek ısıtma hızı uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca DMA'da daha büyük numune kullanıldığı da dikkate alınmalıdır. Daha güvenilir sonuçlar elde etmek için, düşük ısıtma hızı uygulanmalıdır çünkü sıcaklık numune içerisinde daha iyi dağılmaktadır [1,2,5].

Şekil hafızalı malzemenin termomekanik deneyi için bir test cihazı kullanılmıştır. Test cihazı, yükleme ve yükü boşaltma çevrimlerini uygulayan yükleme sisteminden ve ısıtma ve soğutma çevrimlerini gerçekleştiren sıcaklık kontrol sisteminden meydana gelmektedir. Numunenin sıcaklığı, çapı 0.1 mm olan ısı ölçer kullanılarak ölçülmüştür. Sabit ısıtma-soğutma hızı esas alınarak; sıcaklık, malzemenin orta, yan ve dip kısmından olmak üzere üç farklı noktadan ölçülmektedir. Sıcaklığın her pozisyonda eşit olduğu kabul edilmektedir. Yük ve yer değiştirme, yük hücresi ve yer değiştirme piston başlığı ile ölçülmektedir. Temas yüzeyinde küçük bir kayma direnci meydana gelmesinden dolayı, numune ve basınç plakası arasına teflon levha yerleştirilmektedir. Numune sabit Poisson katsayısı ile eksen boyunca basınca tabi tutulmaktadır. Termomekanik özellikleri araştırmak için, üç farklı basınç testi uygulanmaktadır [20-23].

Termomekanik testin 3 boyutlu basınç-gerilim-sıcaklık grafiği Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

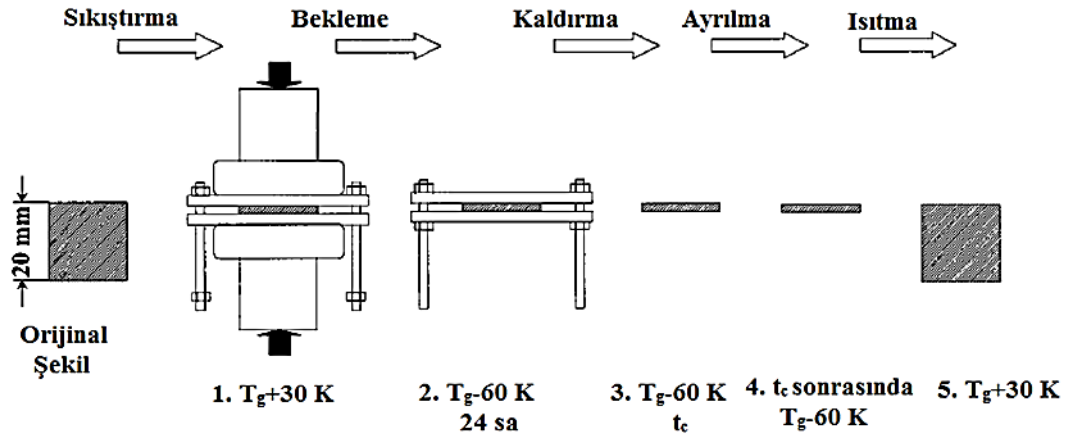


Şekil 2.6 : 3 boyutlu basınç-gerilim-sıcaklık grafiği.

Termomekanik test 5 adımdan meydana gelmektedir;

1. İlk olarak, yüksek sıcaklıkta ($T_h = T_g + 30 \text{ K}$) maksimum basınç gerilimi (ϵ_m) uygulanmaktadır.
2. ϵ_m korunurken, numune düşük sıcaklığa ($T_l = T_g - 30 \text{ K}$) soğutulmaktadır. Bu basamakta basınç sıfıra düşürülmektedir.
3. Numune hiçbir yük altında olmadan 10 dakika boyunca T_l 'de bekletilmektedir.
4. Numune hiçbir yük altında olmadan T_h sıcaklığına ısıtılmaktadır.
5. Numune, T_h sıcaklığında 10 dakika bekletilmektedir.

Bir diğer test yöntemi ise düşük sıcaklıkta yaşlandırma. Deneysel prosedür aşağıdaki Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 : Düşük sıcaklıkta yaşlandırma.

1. İlk olarak, test cihazında $T_g + 30 \text{ K}$ sıcaklığında maksimum basınç gerilimi ($\epsilon_m = \%90$) uygulanmaktadır.
2. Sıkıştırılmış numune, iki basınç plakası arasında düşük sıcaklıkta ($T_g - 60 \text{ K}$) 24 saat boyunca tutulmuştur.
3. 24 saat sonra, plakalar kaldırılarak numune $T_g - 60 \text{ K}$ sıcaklığında üzerinde yük olmadan bekletilmiştir.
4. Öngörülen ayrılma zamanından (t_c) sonra, yüksüz bir şekilde düşük sıcaklıkta numunenin boyu ölçülmektedir ve şekil kararlılığı (R_f) elde edilmektedir.
5. $T_g - 60 \text{ K}$ sıcaklığından sonra numune yük altında olmadan $T_g + 30 \text{ K}$ sıcaklığına ısıtılmaktadır. Numunenin boyu ölçülmektedir ve şekil kararlılığı R_f elde edilmektedir.

Yükleme boyunca gerilim oranı ($\dot{\epsilon}$) $25\% \text{ dak}^{-1}$ 'dir. Düşük sıcaklıkta bekleme süreleri; 2, 6, 18, 57 ve 180 gündür [24].

Gerilim, numunenin başlangıç uzunluğu temel alınarak şekil hatırlama prosesine göre hesaplanmaktadır. R_f ve R_r oranları sırasıyla Eşitlik 2.1 ve 2.2'ye göre hesaplanmaktadır [14].

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_m} \quad (2.1)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_{ir}}{\epsilon_m} \quad (2.2)$$

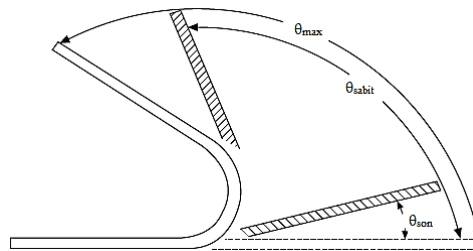
ϵ_u ve ϵ_{ir} sırasıyla; yüksüz durumda T_g sıcaklığının altında ve üzerindeki geri alınamayan gerilim miktarlarıdır [25].

2.3.1.3 Bükülme testi

Termomekanik gerilim çevrim testleri için özel cihazlar kullanılmaktadır. Buna karşın bükülme testi araştırmacılar tarafından geliştirilmiş çok daha basit bir testtir. Şekil hafıza etkisi bu test ile kolayca belirlenebilmektedir. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi şekil hafızalı polimer örneği, orijinal şeklindeki yüksek sıcaklığa (T_h) ısıtılmaktadır. Isıtılan film, ikiye katlanarak bir yük altında düşük sıcaklığa (T_l) soğutulmaktadır. Yük numunenin üzerinden kaldırıldığında, deforme olan numune bir miktar açılma göstermektedir ki, bu sabitleme açısı (θ_{sabit}) olarak adlandırılmaktadır. Numune, orijinal şekline dönebilsin diye tekrar T_h sıcaklığına ısıtılmaktadır. Isıtılan numunede bir miktar deformasyon açısı (θ_{son}) kalmaktadır [26-28]. R_f ve R_r değerleri sırasıyla Eşitlik 2.3 ve 2.4 kullanılarak hesaplanmaktadır [1,2].

$$R_f = \frac{\theta_{\text{sabit}}}{\theta_{\text{max}}} \times 100 \quad (2.3)$$

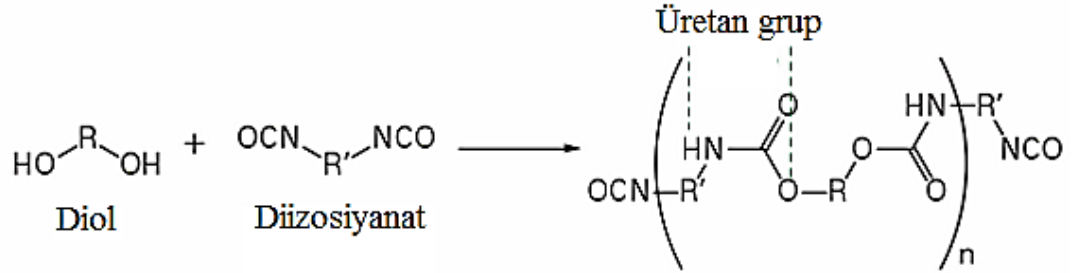
$$R_r = \left(\frac{\theta_{\text{sabit}} - \theta_{\text{son}}}{\theta_{\text{max}}} \right) \times 100 \quad (2.4)$$



Şekil 2.8 : Bükülme testi.

2.4 Şekil Hafızalı Poliüretanlar

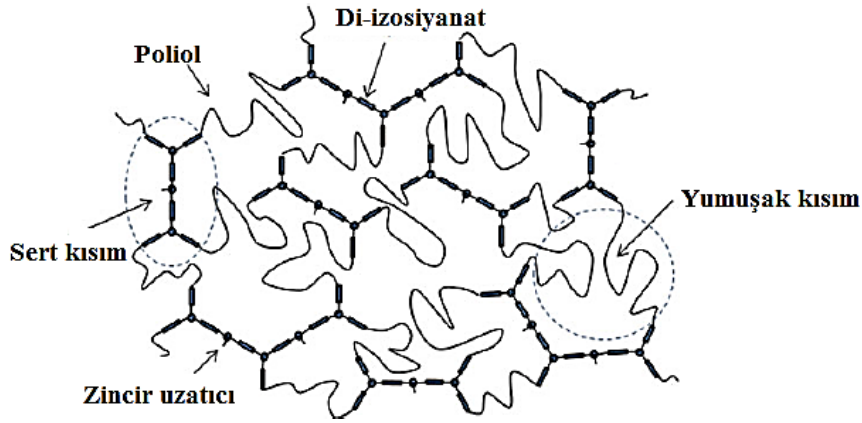
Diizosiyanattaki bir izosiyanat ($-N=C=O$) grubunun dioldaki bir hidroksil ($-OH$) grubu ile polikondenzasyon reaksiyonuna girmesi sonucu oluşan üretanların birbirine bağlanması ile poliüretanlar meydana gelmektedir. Üretan oluşumu aşağıdaki Şekil 2.9'da gösterilmektedir [21].



Şekil 2.9 : Üretan oluşumu.

Poliüretan; uzun dolaşık lineer zincirlerden meydana gelmektedir. Esnek, yumuşak kısımlar, sert ve elastik kısımlar ile değişmektedir. Düşük erime sıcaklığına sahip poliester veya polieter zincirlerinin diizosiyanat ile bağlandığı yerler yumuşak kısmı oluştururken, diizosiyanat ile küçük moleküllu glikol zincir uzatıcının reaksiyonundan meydana gelen bölgeler sert kısımları oluşturmaktadır [29,30]. Uygun izosiyanat ve poliöl seçimiyle; elastiklik, kristalizasyon sıcaklık aralığı ve erime noktası, sert ve yumuşak bölge oranına göre istenilen duruma getirilebilir. Çapraz bağlanma noktaları ile izosiyanat molekülüleri arasındaki moleküler zincirler genellikle daha uzun ve daha hareketlidir [31,32].

Poliüretandaki yumuşak kısım, şekil hafıza etkisinden faydalanmamızı sağlayan geçiş bölgeleridir. Poliüretanın ilk şekline geri dönebilme özelliğinin gözlenebilmesi için, camsı geçişin başladığı sıcaklık değerinden daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılması gerekmektedir [33]. Bu sıcaklıkta poliüretandaki yumuşak kısımlar, yeterince esnek hale gelmektedir. Şekil 2.10'da poliüretanın iki boyutlu yapısı görülmektedir.



Şekil 2.10 : Poliüretanın iki boyutlu yapısı.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarla, birçok şekil hafızalı poliüretan formülasyonu geliştirilmiştir. Değişik tekniklerin kullanılmasıyla, yoğunluk düşürülerek ve sıkıştırma oranı artırılarak şekil hafızalı poliüretan köpükler üretilmiştir. Fiziksel yaşlandırma, medikal uygulamalarda kullanılan önemli konulardandır. Elektriği ileten, optik transparan ve mekanik olarak güçlü şekil hafızalı poliüretan filmler, karbon nanotüplerin kullanılmasıyla geliştirilmiştir. Silika, karbon nanofiber, silikon karbit, karbon siyahı ve kil gibi değişik tipteki katkıları, sağlamlaştırıcı olarak şekil hafızalı poliüretanlara eklenerek kompozit malzemeler hazırlanmıştır.

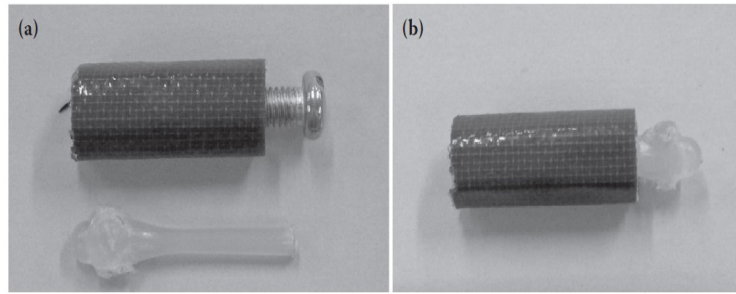
2.5 Şekil Hafızalı Poliüretanların Kullanım Alanları

Modern tıptaki en önemli gelişmelerden biri olan laparoskopik cerrahi, 1980lerin sonlarına doğru gelişmiştir. Laparoskopik cerrahi geleneksel açık ameliyatlara göre çok büyük avantajlara sahiptir. En önemli faydaları, travma ihtimalinin düşmesi, hastanede kalış süresinin kısılması, komplikasyonların azalması ve iyileşmelerin daha kısa sürede olmasıdır. Laparoskopik cerrahi uzaktan iki boyutlu görüntüleme sistemiyle gerçekleştirildiğinden teknik talepleri geleneksel cerrahiden daha fazladır. Bu noktada şekil hafızalı polimerler, laparoskopik cerrahideki sorunlar için birçok doğru çözüm sunmaktadır.

Son yıllarda, medikal uygulamalarda çeşitli şekil hafızalı polimerlerle karşılaşmaktayız. Bunlar; şekil hafıza özellikli kardiyovasküler implantlar, iskemik inme tedavisinde kullanılan mikro uyarıcılar, mikroakışkan depoları, kendi kendine yayılabilen nöronik elektrotlar ve göz merceği implantları gibi. Şekil hafıza özellikli polimerlerin medikal uygulamalarındaki en son gelişmelerinden biri şekil hafızalı

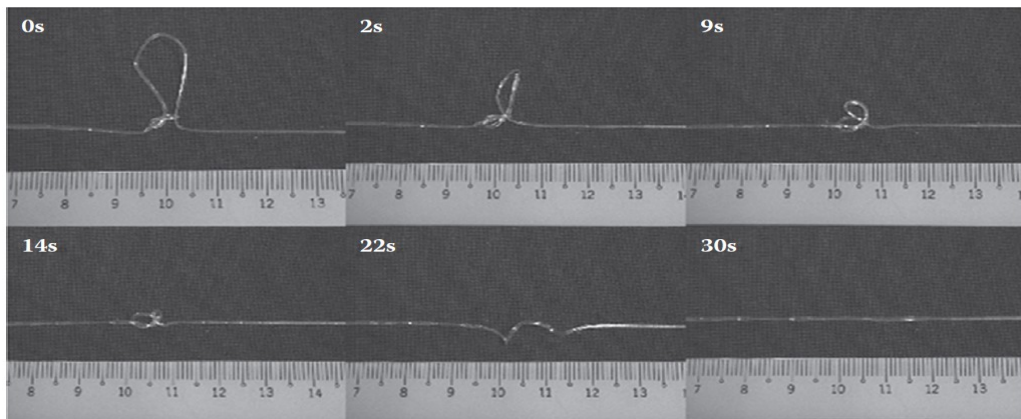
stentlerdir. Stentlerle ilgili diğerk önemli gelişmeler, ilaç kaplı stentler ve biyobozunur stentlerdir [34,35].

Yaklaşık 25°C kadar dar bir camsı geçiş sıcaklık aralığı olmasına rağmen, katı ve köpük poliüretanda çoklu şekil hafıza etkisi kanıtlanmıştır. Birçok medikal uygulamada, implantları organlara tutturmak için vida kullanılmaktadır. Şekil 2.11’de gösterilen şekil hafızalı poliüretan çubuk gergin bir şekilde içten vidalı alüminyum tüp içerisine yerleştirilmiştir. Isıtmayla beraber, şekil hafızalı çubuk önemli biçimde genişlemiş ve tüpün içerisindeki vida ile bütünleşmiştir. Şekil hafızalı vida, ısıtmayla birlikte farklı büyüklükteki deliklere uyum sağlayarak kolaylık sağlamaktadır.



Şekil 2.11 : Şekil hafızalı vida.

Dikişler, medikal operasyonlarda çokça kullanılmaktadır. Laparoskopik cerrahide dikişlerin düğümlenmesi için oldukça kısıtlı alan vardır. Bu noktada şekil hafızalı polimerler önemli rol oynamaktadır. Çünkü şekil hafızalı polimerler biyobozunur olduğundan dikişler zamanla kaybolmaktadır. Şekil 2.12’de şekil hafıza etkisi ile kendi kendine düğümlenebilen polimerik ip gösterilmektedir.

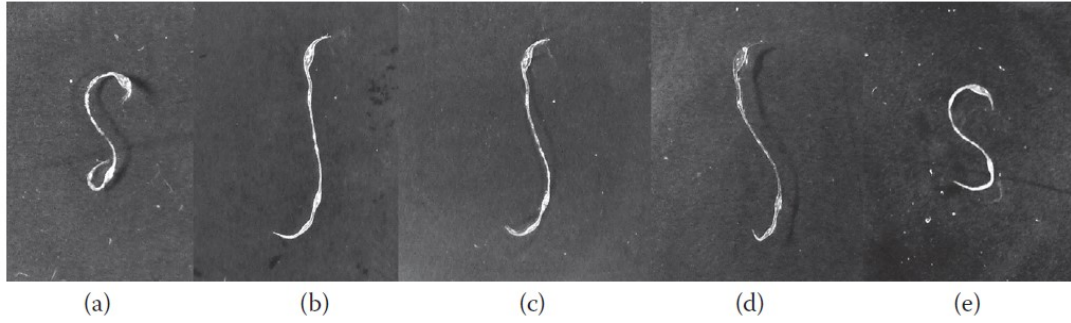


Şekil 2.12 : Şekil hafıza etkisi ile kendi kendine düğümlenebilen polimerik ip.

Oda sıcaklığındaki suya daldırılarak ısıtılan şekil hafızalı poliüretan düğümler kendiliğinden kapanmaktadır. Yine benzer olarak, ısıtılmayan düğümler çözülmekte

ve dikişler kendiliğinden kapanmaktadır. Suya daldırılan şekil hafızalı poliüretan bir miktar su absorbladığından T_g 'si önemli ölçüde düşmektedir. Bununla birlikte, orijinal şekline dönmesi için gereken sıcaklık ihtiyacı da düşmektedir.

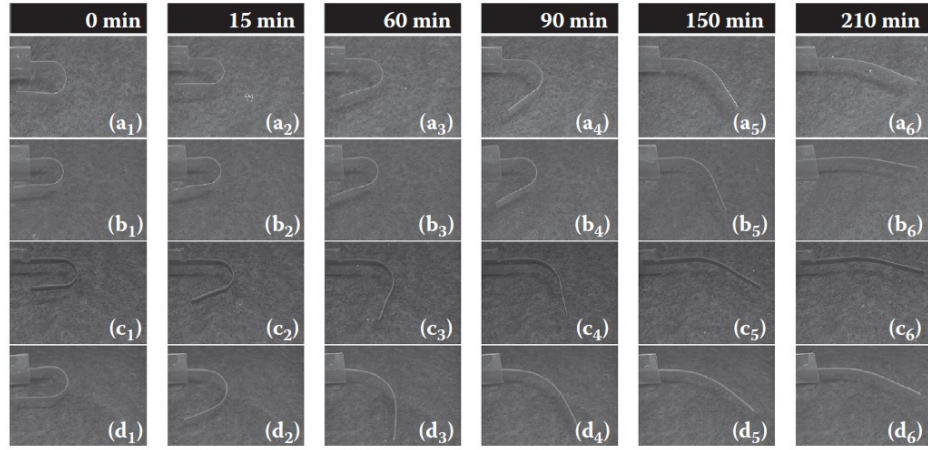
100 μm çapında şekil hafızalı poliüretan tel, Şekil 2.13'te gösterildiği gibi S şeklindedir. Malzeme 70 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtıldığında, orta kısmı düzleşmektedir. Yarım saat oda sıcaklığındaki suya daldırılan tel, oda sıcaklığında geçici şeklini muhafaza etmektedir. Daha sonra 37 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 dakika ısıtılan tel orijinal şekline geri dönmektedir [1].



Şekil 2.13 : Şekil hafızalı poliüretan tel.

Polivinil alkol (PVA), polilaktit (PLA) ve polietilen glikol (PEG) bazlı biyobozunur polimer stentler son buluşlardandır. Beyin içerisindeki damarlara stent yerleştirirken, küçük polimer parçalarının bozunmadan dolayı hayati tehlike yaratmasını önlemek için hızlı nakil tercih edilmektedir.

Mesane ve prostat kanseri tedavisinde, geri alınabilir stentler kullanılmaktadır. Şekil hafızalı polimerleri güçlendirmek ve şekil hatırlama hızını arttırmak için çeşitli katkıları kullanılmaktadır. Atapulgit yüksek su absorblama kapasitesine sahip biyouyumlu bir malzemedir. Fakat işlem görmüş kilin su absorblama kabiliyeti azaldığında şekil hatırlama hızına etkisi azalmaktadır. Orijinal kil, kompozitin T_g 'sini önemli ölçüde düşürmektedir. Polimere eklenen kil kanal görevi görerek suyun polimere daha iyi hapsolmasını sağlayarak, şekil hatırlama hızını arttırmaktadır [36]. Şekil 2.14'te farklı kil miktarı içeren şekil hafızalı poliüretanın, şekil hatırlama deneyinin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : Farklı kil miktarı içeren şekil hafızalı poliüretanın şekil hatırlaması.

2.6 Demir İçeren Şekil Hafızalı Polimerler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Eğer şekil hafıza özelliğine sahip polimerler manyetik parçacıklar ile birleştirilirse, şekil hafıza etkisi manyetik alan altında da gözlenebilmektedir. Bu nedenle mikro boyutta manyetit partikülleri kullanılarak şekil hafızalı poliüretanın termal, elektriksel ve manyetik özellikleri geliştirilmiştir. Tipik manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayı manyetit (Fe_3O_4) tercih edilen, iyi karakterize edilmiş bir dolgu malzemesidir. Polimerler manyetit katkısı ile kombine edilerek; medikal ve damperleme uygulamalarında, ayrıca radyasyonu absorblama çalışmalarında kullanılmaktadır.

Bu çalışma; manyetit katkılı şekil hafıza özelliğine sahip poliüretan kompozitlerin hazırlanması, termal ve manyetik karakterizasyonlarının yapılmasını amaçlamaktadır. Bu nedenle, bu tür kompozit serisi hazırlanmış, manyetit katkısının termal, elektriksel ve manyetik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

%0-40 arasında değişen manyetit partikülleri içeren şekil hafıza özelliğine sahip poliüretan numuneler karıştırma ve enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle hazırlanarak, numunelerin termal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Şekil hatırlama oranı 50 Hz frekansında 4.4 kA/m manyetik alan altında incelenmiştir. Numunelerin elektriksel direnci manyetit katkısı ile azalmaktadır. Manyetit katkısı ile birlikte termal iletkenlik 0.19 W/m.K'den 0.60 W/m.K'e yükselmektedir. Düşük frekans ve manyetik alan altında manyetit katkılı şekil hafızalı poliüretanın şekil hatırlama özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır [37].

Magnetoreolojik jel (MR) olarak bilinen magnetoreolojik malzemeler; manyetik parçacıkların polimer içerisine katılmasıyla hazırlanan kompozit jellerdir. Bu çalışmada poliüretan bazlı MR jeller hazırlanmıştır. Sentezlenen poliüretan MR

jellerin sert ve yumuşak kısımları toluen diizosiyanat ve polipropilen glikol mol oranları değiştirilerek ayarlanmıştır.

MR jellerin mikroyapısı dijital mikroskop altında gözlenmiştir. Malzemelerin reolojik özellikleri; sabit kayma ve osilasyon testi ile reometre cihazında belirlenmiştir. Poliüretan MR jellerin viskoziteleri; NCO/OH oranının artışı ile düşerken, karbonil demir ve polipropilen glikol miktarının ve de uygulanan manyetik alanın artışı ile birlikte yükselmektedir. Karbonil demir miktarının ve uygulanan manyetik alanın artmasıyla depolama modülü artış göstermektedir. Poliüretan MR jellerin yüksek statik kayma akma gerilmesi, dinamik kayma akma gerilmesi ve geniş bir varyasyon aralığı göstermesi, bu malzemelerin geniş uygulama alanlarında kullanımına olanak sağlamaktadır. Ek olarak, MR jel örneklerinin statik ve dinamik kayma akma gerilmesi poli propilen glikolün molekül ağırlığının artması ile artmaktadır.

MR jellerin elastik davranışları; manyetik alanın zincirleri etkilemesinden, viskoelastik davranışları ise demir parçacıklarının yöneliminden etkilenmektedir [38]. Biyo-bazlı şekil hafızalı polimerler gelişmekte olan akıllı malzemelerdir. Tohum yağı bazlı dallanmış poliüretan ve Fe_3O_4 'ten meydana gelen nanokompozitler, karışımdan polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir.

Dallanmış poliüretan malzemelerin mekanik özellikleri ve şekil hafıza davranışı gelişmiş uygulamalardaki tüm beklentileri karşılamamaktadır. Bu durumdan dolayı gereken özelliklere sahip uygun kompozitler geliştirilmiştir. Birçok çalışmada şekil hafıza özelliği direk ısıtma yöntemi ile test edilmiştir. Diğer yandan, polimerin geçiş sıcaklığının insan vücudu sıcaklığından yüksek olması bu malzemelerin klinik uygulamalarda kullanımını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, bu çalışmada şekil hafızalı polimer dolaylı yoldan ısıtılmıştır.

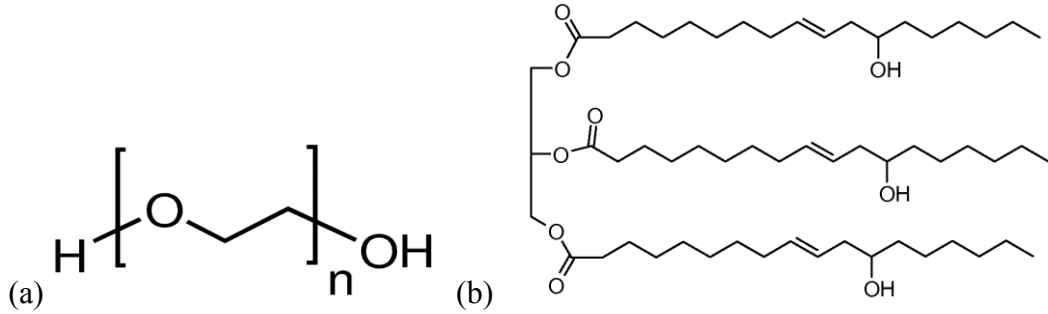
Sentezde kullanılan manyetit partikülleri çöktürme metodu ile hazırlanmıştır. %0-10 arasında değişen oranda manyetit içeren poliüretan kompozitler sentezlenmiştir. Fe_3O_4 partiküllerinin polimer matrisi içerisinde homojen dağılımını görebilmek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri yapılmıştır. Polimer matrisi içerisinde manyetit katkısının artışı çekme dayanımını arttırmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçları, nanokompozitlerin 240-270 C arasında termal kararlılığının geliştiğini göstermektedir. Mikrodalga ortamı altında, kompozit malzemeler tamamen orijinal şekline geri dönmüşlerdir. şekil hatırlama hızı, nanokompozit içerisindeki manyetit katkısının artışı ile artmaktadır.

Sentezlenen bu şekil hafıza özelliğine sahip nanokompozitler, stent, kateter ve ilaç salınım malzemeleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir [39].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

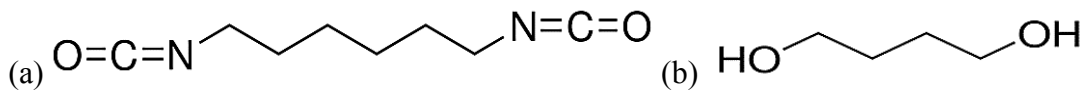
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Manyetik parçacıklı poliüretan (PU) sentezinde, poliol olarak Fluka marka polietilen glikol (PEG) 3000, Sigma Aldrich marka polietilen glikol (PEG) 300 ve hint yağı (HY) kullanılmıştır. HY aynı zamanda çapraz bağlayıcı görevi de görmektedir. PEG'in ve HY'nin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: (a) Polietilen glikol (PEG) ve (b) HY'nin kimyasal yapısı.

Poliüretan kompozit sentezinde, izosiyanat kaynağı olarak Merck marka heksametilen diizosiyanat (HDI), zincir uzatıcı olarak ise Fluka marka 1,4-bütandiol (BDO) kullanılmıştır. Şekil 3.2'de HDI'nın ve BDO'nun kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.2 : (a) HDI ve (b) BDO'nun kimyasal yapısı.

Manyetik parçacık olarak manyetit kullanılmıştır. Kullanılan manyetit, Tekirdağ Malkara Uysal Madencilik Şirketi'nden temin edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasalların özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 : Kullanılan kimyasalların özellikleri.

İsim	Özellikler	Değer
PEG300	Molekül ağırlığı, g/mol	285-315
	Yoğunluk, g/cm ³	1.21
	Alev alma noktası, °C	305
PEG3000	Molekül ağırlığı, g/mol	2700-3300
	Yoğunluk, g/cm ³	1.21
	Alev alma noktası, °C	305
HY	Molekül ağırlığı, g/mol	298.5
	Yoğunluk, g/cm ³	0.952-0.965
	Kaynama noktası, °C	313
	Erime noktası, °C	-10
HDI	Molekül ağırlığı, g/mol	168.2
	Yoğunluk, g/cm ³	1.050
	Kaynama noktası, °C	255
	Erime noktası, °C	-67
	Alev alma noktası, °C	130
BDO	Molekül ağırlığı, g/mol	90.12
	Yoğunluk, g/cm ³	1.017
	Kaynama noktası, °C	230
	Erime noktası, °C	16
Manyetit	Molekül ağırlığı, g/mol	231.54
	Kimyasal formülü	Fe ₃ O ₄
	Yoğunluk, g/cm ³	5.1-5.2
	Sertlik, Mohs	5.5-6.5
	Ortalama tane boyutu, µm	28.048

3.2. Polimer Sentezi

Manyetik parçacıklı poliüretan sentezi, tek adımlı kütle polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezde herhangi bir çözücü veya katalizör kullanılmamıştır [40,41].

3.2.1. Poliüretan sentezi

Sentez karışımını hazırlamadan önce, kullanılacak hammaddelerin nemleri çeşitli işlemlerle giderilmiştir. Bu amaçla PEG 3000, 6 saat boyunca 90 °C’de döner buharlaştırıcıda vakum altında tutulmuştur. HY ve manyetit kullanılmadan önce, vakum etüvünde 80 °C’de 24 saat bekletilmiştir. PEG 300 ve zincir uzatıcı olarak

kullanılan BDO 50 °C’de, vakum etüvünde 24 saat bekletilmiştir. Böylelikle, sentezde kullanılacak hammaddelerin nemi uzaklaştırılmıştır [40,41].

Poliüretan sentezinde PEG 3000 ve HY eşit ağırlıkta (50:50) kullanılmıştır. PEG 3000 ve HY toplamının hidroksil değeri hesaplanmış ve gerekli ön işlemlerden sonra, PEG 3000 üç boyunlu balona aktararak üzerine hesaplanan miktarlarda PEG 300 ve HY eklenmiştir. Bu karışım 2 saat boyunca 90 °C’de vakum altında, döner buharlaştırıcıda tutularak homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Daha sonra reaksiyona girecek hidroksil gruplarının %45’i BDO’dan, %55’i ise HY ve PEG 3000’in toplamından gelecek şekilde hesaplamaları yapılmıştır. Hidroksil gruplarının %45’i BDO’dan gelecek şekilde yapılan hesaplamalarda kullanılması gereken BDO miktarı hesaplandıktan sonra, o miktarın ağırlıkça %95’i BDO, %5 ise PEG 300 olacak şekilde poliüretan filmler sentezlenmiştir.

PEG 300, PEG 3000 ve HY’den oluşan karışıma ilk olarak BDO eklenmiş ve ardından hesaplanan miktarda manyetit eklenmiştir. Bu karışım; 50 °C’deki yağ banyosuna alınarak mekanik karıştırıcıyla 400 r.p.m. sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Üç boyunlu balon içerisindeki reaksiyon, inert azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. PEG 300, PEG 3000, HY ve BDO’nun içerdiği toplam hidroksil miktarına eşdeğer miktarda izosiyanat grubu içeren HDI, havayla temas süresi minimuma indirgenerek damla damla sentez balonuna eklenmiş, poliüretan sentez reaksiyonu başlatılmıştır. Poliüretan sentezinde çözücü ve katalizör kullanılmamıştır. Reaksiyon 50 °C’de yarım saat gerçekleştikten sonra, sıcaklık 70 °C’ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından sıcaklık 80 °C’ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta ise reaksiyon karışımı 5 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra viskozitesi artan polimer karışımı hızlı bir şekilde, film kalınlığı 1 mm olacak şekilde cam petri kaplarına dökülmüştür. Cam petrilerin üzerlerine kapakları kapatılarak, petriler 80 °C’deki etüvde 24 saat boyunca reaksiyonun tamamlanması için bekletilmiştir. Poliüretan reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Poliüretan sentezinde, 2250-2270 cm^{-1} aralığındaki serbest izosiyanat pikinin kaybolarak 3320 cm^{-1} dolaylarında karakteristik üretan pikinin oluşması, reaksiyonun gerçekleştiğinin ispatıdır [42]. Sentezlenen poliüretan kompozitler ağırlıkça %0 ile %10 arasında değişen manyetit parçacıkları içermektedir.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi

Poliüretan sentezinin izlenmesi ve elde edilen poliüretanın yapısal karakterizasyonu, PerkinElmer marka Spectrum One model FT-IR spektroskopi cihazı ile 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında çalışılarak tespit edilmiştir.

3.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PerkinElmer marka Diamond model DSC cihazı ile poliüretan filmlerin ısı özellikleri belirlenmiştir. Analizler azot gazı ortamında, -65 ile 350 °C arasında dört basamaklı programda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden poliüretan filmlerin erime entalpileri kullanılarak kristalinite değerleri Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır. %100 kristalin PEG'in kristalinite değeri 202.41 J/g olarak alınmıştır.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad (3.1)$$

ΔH = Polimerin erime entalpisi

ΔH^0 = %100 kristalin PEG'in erime entalpisi

3.3.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Numunelerin dinamik mekanik analizleri PerkinElmer marka Diamond model DMA cihazı kullanılarak yapılmıştır. DMA ile poliüretan filmlerin elastik ve viskoz özellikleri, -70 °C'den 230 °C'ye 3 °C/dak ısıtma hızında ve 1 Hz frekansta belirlenmiştir.

Polimerler hem viskoz hem de elastik özelliklere sahip malzemelerdir. Bu nedenle polimerik malzemeler belli geçiş bölgelerini sahiptir. DMA da polimer içerisindeki bu geçiş bölgelerini tespit etmek için kullanılmaktadır. Analiz boyunca numuneye 1 Hz frekansta sabit sinüsoidal kuvvet uygulanmıştır. Uygulanan bu kuvvet sonucunda polimerde iki farklı modül gözlenmektedir. Bu modülden ilki depolama modülü (E'), diğeri ise kayıp modülüdür (E''). Depolama modülü malzemenin elastik özellikleri hakkında bilgi veren deformasyon enerjisidir. Kayıp modülü (E'') ise malzemenin viskoz özellikleri hakkında bilgi vermektedir. E''/E' oranından tan δ değerleri hesaplanmıştır.

3.3.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)

Poliüretan kompozit filmlerin ısı gravimetrik analizleri, PerkinElmer marka Diamond model TGA cihazı ile yapılmıştır. Analizler, azot gazı ortamında 30 °C ile 550 °C sıcaklıkları arasında, 20 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3.5 Çapraz bağ yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c)

Poliüretan filmlere ait çapraz bağ yoğunluğu, DMA verileri kullanılarak Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu (v_c) hesaplanırken T_g değerinin üzerinde olan 25 °C sıcaklık değerine karşılık gelen depolama modülü (E') değerleri kullanılmıştır [43]. Çapraz bağ yoğunluğu hesaplandıktan sonra bulunan değer Eşitlik 3.3'te yerine yerleştirilerek iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) bulunmuştur [13,39].

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (3.2)$$

$$v_c = \frac{d_p}{M_c} \quad (3.3)$$

E' = Depolama modülü

R = Gaz sabiti (8.314×10^7 dyne/K.mol)

T = E' değerine karşılık gelen sıcaklık (K)

d_p = Polimerin yoğunluğu (g/cm^3)

3.3.6 Isıl İletkenlik Katsayısı

Polimer filmlerin ısı iletkenlik katsayıları Hotdisk marka TPS 2500S model ısı iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.7 Çekme Testi

Poliüretan filmlerin; kopma noktasındaki gerilim, kopma noktasındaki uzama miktarı ve elastik modül değerleri Zwick çekme testi cihazı ile oda sıcaklığında belirlenmiştir.

3.3.8 Temas Açısı

Poliüretan filmlerin yüzeylerinin hidrofilik özellikleri KSV CAM 200 marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler oda sıcaklığında, polimer filmlerin yüzeylerine ortalama 5 µl su damlası damlatılarak yapılmıştır. Analizlerde saniyede bir olmak üzere 10 adet görüntü kaydedilerek, bu görüntülerdeki sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. Poliüretan filmler çok kolay nem absorblayabildiğinden, analiz öncesinde numuneler 65 °C'lik etüvde 1 saat kurutulmuştur. Numunelerin temas açısı ölçümü, filmlerin farklı noktalarından 5 kez tekrar edilmiş ve sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

3.3.9 Polimerlerin şişme davranışı

Manyetik parçacıklı poliüretan filmlerin şişme davranışları saf su ortamında, ASTM D570 standartına göre incelenmiştir. Öncelikle numuneler tartılmış, 65 °C'lik etüvde 24 saat boyunca bekletilmiş, etüvden alınan numuneler tekrar tartıldıktan sonra, 24 saat de desikatörde bekletilmiştir. Desikatörden alınan numuneler, saf su ortamında 4 gün boyunca 37 °C'lik etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numuneler, yüzeylerindeki fazla su alındıktan sonra tartılıp Eşitlik 3.4 kullanılarak şişme miktarları hesaplanmıştır [13,44,45].

$$\text{Şişme miktarı (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (3.4)$$

W_0 = Kuru polimerin ağırlığı (g)

W_1 = Şişmiş polimerin ağırlığı (g)

3.3.10 Polimerlerin jel içerikleri

Poliüretan filmlerin jel içerikleri Soxhlet ekstraktörü kullanılarak belirlenmiştir. Polimer filmler, 24 saat boyunca Soxhlet ekstraktöründe aseton çözücüsüyle muamele edilmiştir. 24 saatin sonunda poliüretan filmlerin çözünmeyen kısımları ekstraktörden alınarak, 24 saat 50 °C'lik vakum etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler tartılarak Eşitlik 3.5'e göre numunelerin jel içeriği hesaplanmıştır [40,41].

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \left(1 - \frac{m_o - m_r}{m_o}\right) \times 100 \quad (3.5)$$

m_o = Polimerin başlangıç ağırlığı (g)

m_r = Polimerin ekstraksiyondan sonraki kuru ağırlığı (g)

3.3.11 Polimerlerin yoğunluğu

Poliüretan filmlerin yoğunluğu, Precisa marka XB 220 model yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Yoğunluklar oda sıcaklığındaki su kullanılarak hesaplanmıştır. Cihaz Arşimed Kaldırma Kanunu'na göre çalışmaktadır.

3.3.12 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Manyetit parçacıklı poliüretan filmlerin görüntüleri, JEOL marka Jsm-6390LV model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.3.13 Optik mikroskop

Manyetit parçacıklı poliüretan filmlerin görüntüleri, Olympus marka BX51 model optik mikroskop altında incelenmiştir.

3.3.14 Poliüretan filmlerin şekil hafıza özellikleri

Poliüretan filmlerin şekil hafıza özellikleri hem manyetik alan altında hem de ısı etkisiyle incelenmiştir. Şekil hafıza özelliklerini belirlemek için filmlere bükülme testi uygulanmıştır. Bükülme testi için geçiş sıcaklığı belirlenirken, daha önce yapılan çalışmalar ve poliüretan filmlerin erime sıcaklıkları göz önünde bulundurulmuştur. Bunların sonucunda geçiş sıcaklığı 65 °C olarak belirlenmiştir. Test için öncelikle numuneler 5cmx1cmx1cm boyutlarında kesilmiş ve bu şekil orijinal şekil olarak adlandırılmıştır. Numune etüvde, 65 °C'de 5 dakika bekletildikten sonra ikiye katlanarak geçici şekil verilmiştir. Bu durumda film ikiye katlandığı için açı (θ_{max}) 180° olarak kabul edilmiştir. İkiye katlı şekilde 4 °C'lik buzdolabında 5 dakika boyunca 2 kilogramlık ağırlık altında bekletilerek, numunenin geçici şekline sabitlenmesi sağlanmıştır. 5 dakikanın sonunda numune üzerindeki ağırlık kaldırılmış ve filmin 180°'lik pozisyonundan sapması, açı ölçülerek belirlenmiştir. Bu açı θ_{sabit} olarak kaydedilerek polimerin şekil kararlılığı oranı Eşitlik 2.3'e göre hesaplanmıştır. Ardından numune 65 °C'lik etüve tekrar konularak 5 dakika bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numunenin orijinal şeklinden sapma açısı (θ_{son}) ölçülmüştür. Bu açıdan faydalanarak numunenin şekil hatırlama oranı Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Her bir manyetik parçacıklı poliüretan film numunesi için bükülme testi 10 defa tekrarlanmıştır. Böylece bu testin tekrarlanabilirliği ve numunenin üst üste uygulanan şekil hafıza testine nasıl cevap vereceği araştırılmıştır. Tüm bükülme testlerinde,

numuneyi sabitlemek için kullanılan ağırlık aynıdır. Ayrıca numunenin vücut sıcaklığındaki şekil hafıza performansını belirlemek amacıyla, bükülme testinin şekil hatırlama kısmı 40 °C olarak belirlenerek test basamakları aynı şekilde uygulanmıştır [45].

Poliüretan filmlerin manyetik parçacık içermesi; şekil hafıza performanslarını manyetik alan altında da inceleme imkanı sağlamıştır. Bu amaçla; poliüretan filmlerin şekil hafıza testleri, 5 kW gücündeki çıkış frekansı 133.7 kHz olan manyetik alan altında da yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Poliüretan Sentezi

Manyetik parçacıklı poliüretan sentezinde poliol olarak PEG 300, PEG 3000 ve hint yağı (HY) kullanılmıştır. HY ayrıca çapraz bağlayıcı olarak da görev almaktadır. PEG ve HY'nın poliüretan yapısı içerisine rastgele yerleştiği varsayılmaktadır. Poliüretan filmlerde uzun zincirli diol grupları yapıdaki yumuşak bölgeyi, diizosiyanat ile kısa zincirli diol grupları sert bölgeyi oluşturmaktadır [46]. Sentezlenen numunelerin sert bölge içerikleri Eşitlik 4.1'e göre %62 olarak hesaplanmıştır. Eşitlikte, polimer sentezi için reaksiyon balonuna eklenen reaktanların ağırlıkları kullanılmıştır.

$$\% \text{ Sert Bölge İçeriği} = \frac{W_{\text{HDI}} + W_{\text{BDO}} + W_{\text{HY}}}{W_{\text{HDI}} + W_{\text{BDO}} + W_{\text{HY}} + W_{\text{PEG}}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2 Manyetik Parçacıklı Poliüretan Yapısının Karakterizasyonu ve Özelliklerinin Belirlenmesi

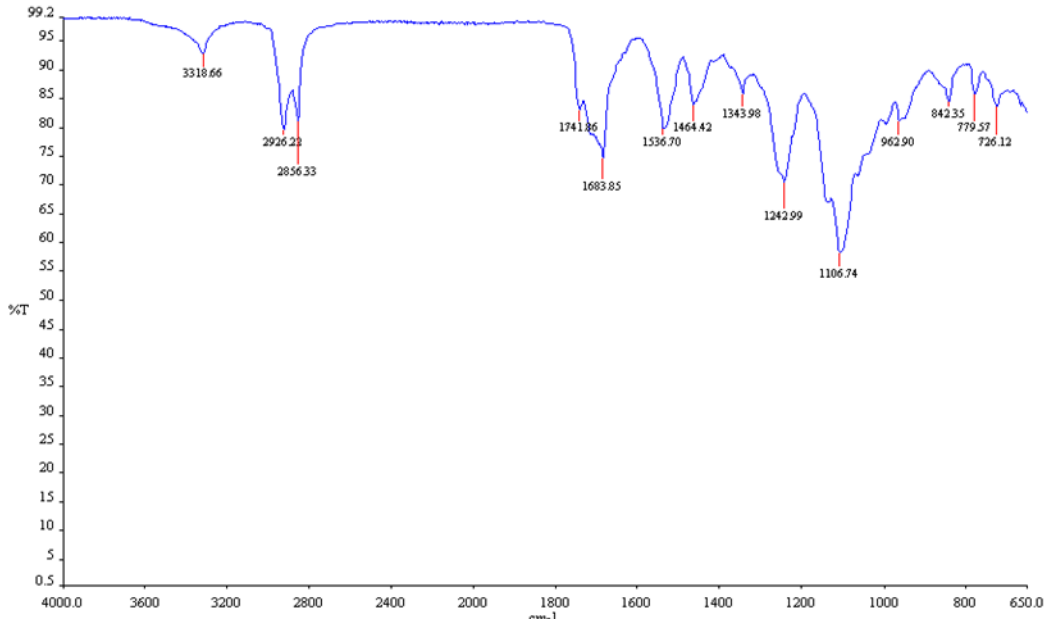
4.2.1 Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi

Manyetik parçacıklı poliüretan filmlerin reaksiyonlarının takibi ve karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Tablo 4.1'de poliüretana ait karakteristik piklerin dalga boyları ve açıklamaları verilmiştir.

Tablo 4.1'den faydalanarak manyetitsiz poliüretana ait FT-IR spektrumu (Şekil 4.1) yorumlanmıştır. Çalışmada sentezlenen tüm filmlerin FT-IR spektrumları Ek A'da verilmiştir. Manyetitsiz poliüretanın FT-IR spektrumu incelendiğinde 2270 cm^{-1} dalga boyu civarlarındaki serbest izosiyanat pikinin bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuç izosiyanat gruplarının tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. 3318 cm^{-1} dalga boyundaki pik N—H gerilmesini göstermektedir. Ayrıca; 2926 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} pikleri sırasıyla; CH_2 gerilmesi ve CH_3 bükülmesi karakteristik pikleridir. 1683 cm^{-1} dalga boyundaki pik amid-I bölgesi C=O gerilmesi hareketlerini göstermektedir.

Tablo 4.1 : Poliüretana ait karakteristik FT-IR pikleri.

Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Açıklama
3445	N—H gerilmesi (hidrojen bağısız)
3320–3305	N—H gerilmesi (hidrojen bağılı)
2962–2972	CH ₃ gerilmesi
2940	Asimetrik C—H gerilmesi
2916–2936	CH ₂ gerilmesi
2880–2900	CH gerilmesi
2862–2882	CH ₃ bükülmesi
2860	Simetrik C—H gerilmesi
1730	C=O gerilmesi (hidrojen bağısız)
1710–1705	C=O gerilmesi (hidrojen bağılı)
1530-1540	C—N gerilmesi
1445–1485	CH ₂ bükülmesi
1435–1475	CH ₂ bükülmesi

**Şekil 4.1 : Manyetitsiz poliüretanın FT-IR spektrumu.**

Ayrıca; 2926 cm⁻¹, 2856 cm⁻¹ pikleri sırasıyla; CH₂ gerilmesi ve CH₃ bükülmesi karakteristik pikleridir. 1683 cm⁻¹ dalga boyundaki pik amid-I bölgesi C=O gerilmesi hareketlerini göstermektedir. 1741 cm⁻¹ dalga boyundaki pik hidrojen bağı yapmayan C=O gerilmesi, 1536.7 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise C—N gerilmesidir.

Tüm bu veriler poliöl ile izosiyanat grupları arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğini ve poliüretanın sentezlendiğini göstermektedir.

4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Poliüretan kompozit filmlerin, DSC analizinden elde edilen T_g , T_m ve % kristalinite değerleri Tablo 4.2’te verilmiştir.

Tablo 4.2 : Poliüretan kompozitlerin DSC analizinden elde edilen T_g , T_m ve % kristalinite değerleri.

Kod	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Kristalinite (%)
PU-3000-0	-34.74	35.44	33.92	16.6
PU-3000-1	-34.20	33.24	34.59	14.9
PU-3000-3	-35.11	34.94	28.83	14.6
PU-3000-5	-42.19	34.31	25.83	11.7
PU-3000-7	-43.92	35.96	30.41	12.1
PU-3000-10	-46.47	31.49	29.41	11.1

Sonuçlar incelendiğinde, poliüretan film içerisindeki manyetit yüzdesi arttıkça polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düştüğü görülmektedir. En yüksek T_g değeri manyetitsiz poliüretana ait iken, en düşük T_g değeri ağırlıkça %10 manyetit içeren poliüretana aittir. Bu sonuç, manyetit katkısının ısı geçişini kolaylaştırdığı ve bölgesel zincir hareketliliğini arttırdığı şeklinde yorumlanabilir.

Manyetit partikülleri poliüretan matrisi içerisindeki atomik boşlukları doldurmaktadır. Böylelikle daha sıkı bir ağ yapısı meydana gelmekte ve ısı iletimi malzemede daha kolay gerçekleşmektedir. Bu nedenle poliüretan kompozitlerde manyetit katkısı arttıkça ısı iletkenlik artmaktadır. Isıl iletkenliğin artışı ile birlikte, numunelerin DSC’den elde edilen T_g değerleri düşmüştür.

Polimer içerisindeki manyetit miktarı arttıkça poliüretanın kristalinite değeri azalmaktadır. Kristalin yapılar düzenli yapılardır. Manyetit polimer zincirleri arasına girerek düzenli yapıların bozulmasına neden olmaktadır.

Poliüretan filmlerin T_m değerleri incelendiğinde, sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Fakat genel eğilim olarak manyetit katkısı arttıkça T_m değerleri azalmaktadır. Burada da, T_g ’de olduğu gibi, manyetit katkısının ısı aktarımını arttırmasının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen manyetit katkılı poliüretan filmlerin T_m değerleri, PU-3000-10 kodlu film hariç insan vücudu sıcaklığına oldukça yakındır. Bu nedenle, bu malzemelerin biyomedikal uygulamalarda kullanılma potansiyeli bulunmaktadır [47,48].

4.2.3 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Manyetit katkılı poliüretan filmlerin DMA analizinden elde edilen T_g değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Bu değerler, DSC'den elde edilen değerlerden oldukça farklıdır. DSC verilerinin aksine en düşük T_g değerine sahip olan manyetitsiz poliüretan, en yüksek T_g değerine sahip olan ise %10 manyetitli poliüretandır.

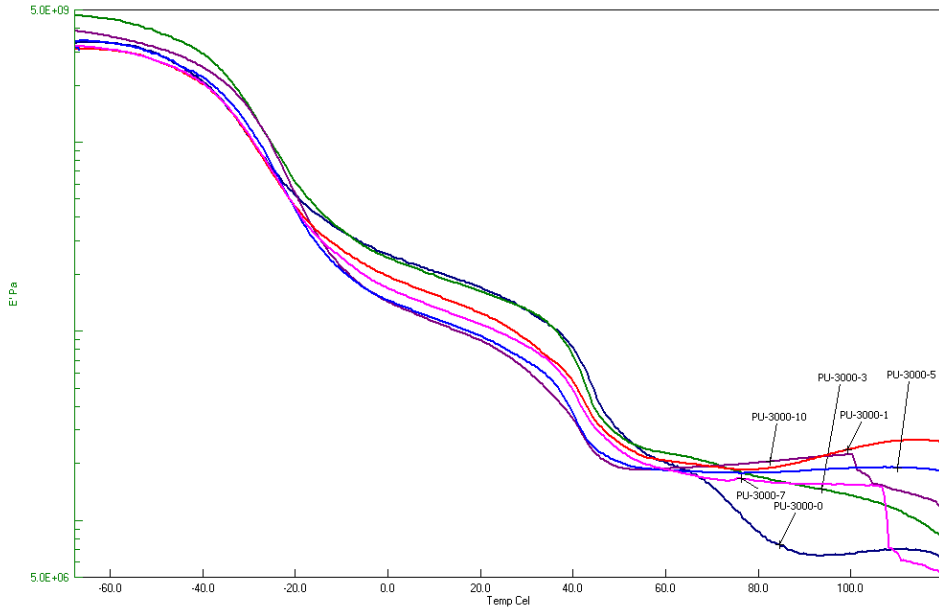
Tablo 4.3 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin DMA analizinden elde edilen T_g değerleri.

Kod	T_g (°C)
PU-3000-0	-28.1
PU-3000-1	-24.4
PU-3000-3	-23.3
PU-3000-5	-20.3
PU-3000-7	-21.6
PU-3000-10	-19.6

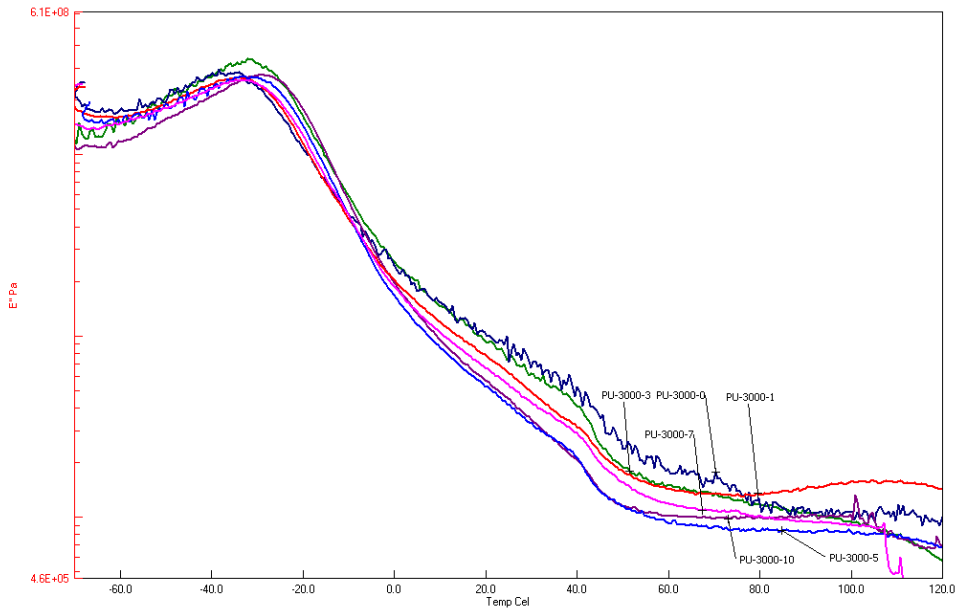
Sentezlenen manyetit katkılı poliüretanların depolama modülleri, kayıp modülleri ve $\tan \delta$ (E''/E') eğrileri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülmektedir. E'' eğrilerindeki keskin geçişler kimyasal dayanımın yüksek olduğuna işaret eder. Eğrilere bakıldığında manyetit katkısının poliüretanın kimyasal dayanımını arttırdığı yorumu yapılabilir [49]. $\tan \delta$ eğrilerinde meydana gelen piklerin tepe noktası bize polimer filmlerin camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Ayrıca $\tan \delta$ eğrilerindeki pik yüksekliği zincir hareketliliği hakkında bilgi vermektedir. Pik yüksekliği arttıkça zincir hareketliliği de artmaktadır. Bu bilgiden hareketle, zincir hareketliliğinin katkısız poliüretanda en düşük, %10 manyetit katkılı poliüretanda ise en yüksek olduğu söylenebilir.

Polimer kompozitlerin viskoelastik doğalarından ötürü, dinamik ve ısı davranışları uzama miktarı, frekans ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır. Kompozit malzemeler için, partikül şekli ve boyutu, homojen partikül dağılımı ve polimer ile manyetitin adezyonu mikroyapı ve dayanıklılık özelliklerine etkisi olan önemli parametrelerdir. E' eğrileri incelendiğinde, kauçukumsu bölgede katkısız poliüretanın depolama modülü

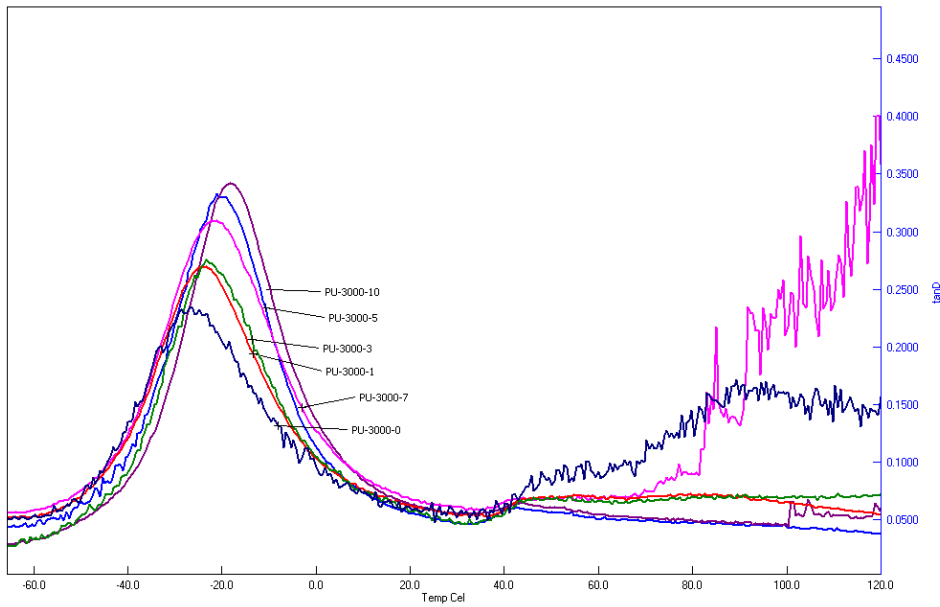
manyetit içeren poliüretan filmlere göre daha yüksektir. Camsı bölgede ise manyetit katkısının çoğunlukla depolama modülünü arttırdığı sonucuna varılabilir. Kauçukumsu bölgede depolama modülünün manyetit katkısı ile azalması, sentezlerde kullanılan manyetitin boyutuna, şekline ve polimer içerisindeki dağılımına dayandırılabilir. Depolama modülü yüksek olan malzemeleri deforme etmek diğer malzemelere göre daha zordur. Polimerdeki elastik kısmın yanı sıra, kayıp modülü ile ifade edilen kısım malzemenin viskoz kısmıdır. Viskoz kısım malzemenin enerji kaybedebilme kabiliyeti ile ilintilidir. Viskoz kısmın elastik kısma oranı $\tan \delta$ (E''/E') olarak ifade edilir ve bu; malzemenin sönümlene yeteneği olarak adlandırılır. Yüksek $\tan \delta$ değerine sahip kompozit malzemeler düşük değere sahip olanlara oranla daha yüksek viskoz kısım yüzdesine sahiptir. Bu nedenle yüksek $\tan \delta$ değerine sahip numuneler titreşimleri veya darbeleri absorblama ve dağıtmada daha iyidir. Bu bilgiden hareketle, manyetit katkısının polimer malzemenin sönümlene özelliğini geliştirdiği sonucuna varılmıştır. En yüksek sönümlene kabiliyetine %10 manyetit katkılı poliüretan jel sahiptir. $\tan \delta$ eğrileri incelendiğinde, T_g değerlerinin üzerinde tüm polimerlerin sönümlene kabiliyetleri keskin bir şekilde düşmektedir. 10-40 °C sıcaklık değerleri arasında, numunelerin sönümlene kabiliyetleri değişim göstermemektedir. Sönümlene piki, polimerik matrisin T_g değeri ile ilişkilidir [50-54].



Şekil 4.2 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin depolama modülleri (E').



Şekil 4.3 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin kayıp modülleri (E'').



Şekil 4.4 : Manyetit katkılı poliüretan filmlerin depolama modülleri ($\tan \delta$).

4.2.4 Isıl gravimetrik analiz (TGA)

TGA çalışması, sentezlenen numunelerin organik ve inorganik içeriklerini doğrulamak ve örneklerin ısıl dayanımların belirlemek için yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Poliüretan filmlerin %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık, demir içeriğinin artmasıyla düşmüştür. Bunun nedeni, ısıl degradasyonda demirin katalizör etkisi göstermesi olabilir.

Tablo 4.4 : Poliüretan filmlerin TGA sonuçları.

Kod	Sıcaklık (°C)		
	%10 Ağırlık Kaybı	%50 Ağırlık Kaybı	500 °C'de ağırlık kaybı (%)
PU-3000-0	329.8	408.9	99.4
PU-3000-1	326.6	412.0	98.5
PU-3000-3	321.9	409.4	95.5
PU-3000-5	321.3	409.0	94.7
PU-3000-7	318.0	410.6	93.0
PU-3000-10	317.2	410.7	89.3

%50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarla, filmlerin demir içeriği arasında sistematik bir ilişki belirlenmiştir.

4.2.5 Çapraz bağ yoğunluğu (v_c) iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hesaplanması

Sentezlenen poliüretan filmlere ait iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağ yoğunluğu (v_c) DMA'dan elde edilen E' değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu veriler ile hesaplama yapılırken poliüretan filmlerin yoğunluklarına ihtiyaç duyulmuştur. Yoğunluk değerleri Precisa yoğunluk ölçüm cihazı ile belirlenmiş ve bu değerler Eşitlik 3.3'te iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hesaplamalarında kullanılmıştır. Poliüretan filmlere ait E' , v_c ve M_c değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 : Poliüretan filmlere ait E' , v_c ve M_c değerleri

Kod	E' (MPa)	$v_c \cdot 10^3$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
PU-3000-0	1.49×10^8	2.004	524.45
PU-3000-1	1.08×10^8	1.453	737.78
PU-3000-3	0.96×10^8	1.305	847.51
PU-3000-5	0.82×10^8	1.112	1021.58
PU-3000-7	0.95×10^8	1.284	905.76
PU-3000-10	0.76×10^8	1.023	1248.29

Poliüretan içerisindeki manyetit miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu azalmış bunun aksine iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı ise artmıştır. Bunun nedeni, demir içeriğinin artmasıyla polimer yapısında azalma olması ve demir taneciklerinin camısı

geçiş sıcaklığı üzerinde, polimerin zincir hareketliliğini arttırıcı bir etki yapması olarak açıklanabilir.

4.2.6 Isıl iletkenlik katsayısı ölçümü

Isıl iletkenlik katsayısı ölçüm sonuçları Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6 : Poliüretan filmlerin ısı iletkenlik katsayıları.

Kod	Isıl iletkenlik katsayısı (W/m.K)
PU-3000-0	0.332
PU-3000-1	0.429
PU-3000-3	0.564
PU-3000-5	0.556
PU-3000-7	0.761
PU-3000-10	0.755

*Manyetit ısı iletkenlik katsayısı: 0.0178 W/m.K¹

Sonuçlar incelendiğinde, manyetit katkısı artışının polimerin ısı iletkenliğini arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeni manyetit partiküllerin polimer matrisi içerisindeki atomik boşluklara yerleşerek ısı iletkenliği arttırıcı etki yaratmasıdır.

4.2.7 Çekme testi

Tablo 4.7’de poliüretan filmlere ait; kopma noktasındaki gerilim, kopma noktasındaki uzama ve elastik modül değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7 : Poliüretan filmlerin çekme testi sonuçları.

Kod	Kopma noktasındaki gerilim (MPa)	Kopma noktasındaki uzama (%)	Elastik Modül (MPa)
PU-3000-0	4.0	225.3	35.2
PU-3000-1	3.5	141.5	29.3
PU-3000-3	3.6	150.6	19.0
PU-3000-5	2.5	94.1	14.7
PU-3000-7	2.8	103.7	21.9
PU-3000-10	2.4	61.2	17.5

Polimer matris içerisindeki manyetit katkısı arttıkça, kompozit malzemeler daha kırılgan hale gelmektedir. Kopma noktasındaki uzama miktarı ve elastik modül değerleri kıyaslandığında, manyetit yüzdesi arttıkça numunelerin esnekliğinin azaldığı görülmektedir. Yüksek depolama modülüne sahip malzemeleri deforme etmek daha zordur ve depolama modülü malzemenin elastikliği hakkında bilgi vermektedir. Numunelerin oda sıcaklığındaki depolama modülleri (E') ile çekme testinden elde edilen elastik modülleri birbirleri ile uyum göstermektedir. Her iki analizin sonucu incelendiğinde; polimer matrisi içerisindeki manyetit yüzdesinin artışı ile malzemenin elastikliğinin azaldığı görülmektedir.

4.2.8 Temas açısı ölçümü

Temas açısı ölçümü, polimerik malzeme üzerine damlatılan su damlasının yüzeydeki yayılmasından yola çıkarak malzemenin hidrofilitesini belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Düşük temas açısı değeri, malzemenin daha hidrofilik olduğunun göstergesidir. Eğer numune iyonize gruplara sahip ise, su yüzey ile hidrojen bağı yapar ve böylelikle su damlası daha çok yayılır [55]. Manyetit katkılı poliüretan filmlerin temas açısı değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Değerler incelendiğinde katkısız poliüretanın, katkılı poliüretan numunelerine göre daha hidrofilik olduğu sonucuna varılmaktadır. Demir katkısının miktarı, kompozit filmin hidrofilliğine önemli bir etki yapmamıştır.

Tablo 4.8 : Poliüretan filmlerin temas açıları.

Kod	Açı (°)
PU-3000-0	64.27
PU-3000-1	87.57
PU-3000-3	93.90
PU-3000-5	91.81
PU-3000-7	93.45
PU-3000-10	86.85

4.2.9 Polimerlerin şişme davranışı

Saf su içerisinde bekletilerek şişme davranışları incelenen poliüretan filmlerin şişme oranları, Tablo 4.9’da verilmiştir. Şişme oranları incelendiğinde katkısız poliüretanın su tutabilme kabiliyetinin en yüksek olduğu görülmektedir. Polimer film içerisindeki

manyetit yüzdesi arttıkça, polimerin şişme oranı azalmıştır. Su alarak şişme polimerin bir özelliğidir. Bu nedenle demir katkısı artarken polimer içeriği azaldığı için şişmenin azalması beklenen bir sonuçtur. Manyetitsiz şişme oranı teorik olarak hesaplanmıştır. Manyetitsiz şişme oranları, manyetit içeren şişme oranları ile karşılaştırıldığında daha yüksek sonuçlar vermiştir. Bu durum manyetit partiküllerinin de bir miktar su tutması olarak yorumlanabilir.

Tablo 4.9 : Poliüretan filmlerin şişme oranları.

Kod	Şişme Oranı (%)	Manyetitsiz Şişme Oranı (%)
PU-3000-0	73.9	73.9
PU-3000-1	69.8	70.5
PU-3000-3	61.8	65.3
PU-3000-5	56.3	60.4
PU-3000-7	57.4	61.7
PU-3000-10	51.2	57.1

4.2.10 Jel içeriklerinin belirlenmesi

Poliüretan filmlerin jel içerikleri Tablo 4.10’da verilmiştir. Poliüretan film içerisindeki manyetit yüzdesi arttıkça DMA verilerinden hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu azalmış, azalan çapraz bağ yoğunluğu ile poliüretan filmlerdeki jel içeriği artış göstermiştir. Demir miktarı artarken jel içeriğinin artması, demirin polimer zincirleri arasındaki boşluklara yerleşerek daha düzenli ve paketlenmiş yapıların elde edilmesine neden olmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.10 : Poliüretan filmlerin jel içerikleri.

Kod	Jel İçeriği (%)	Demir katkısız jel içeriği (%)
PU-3000-0	66.40	66.4
PU-3000-1	80.23	80.0
PU-3000-3	85.50	85.0
PU-3000-5	86.41	87.7
PU-3000-7	88.91	88.1
PU-3000-10	89.66	88.5

4.2.11 Polimerlerin yoğunluğu

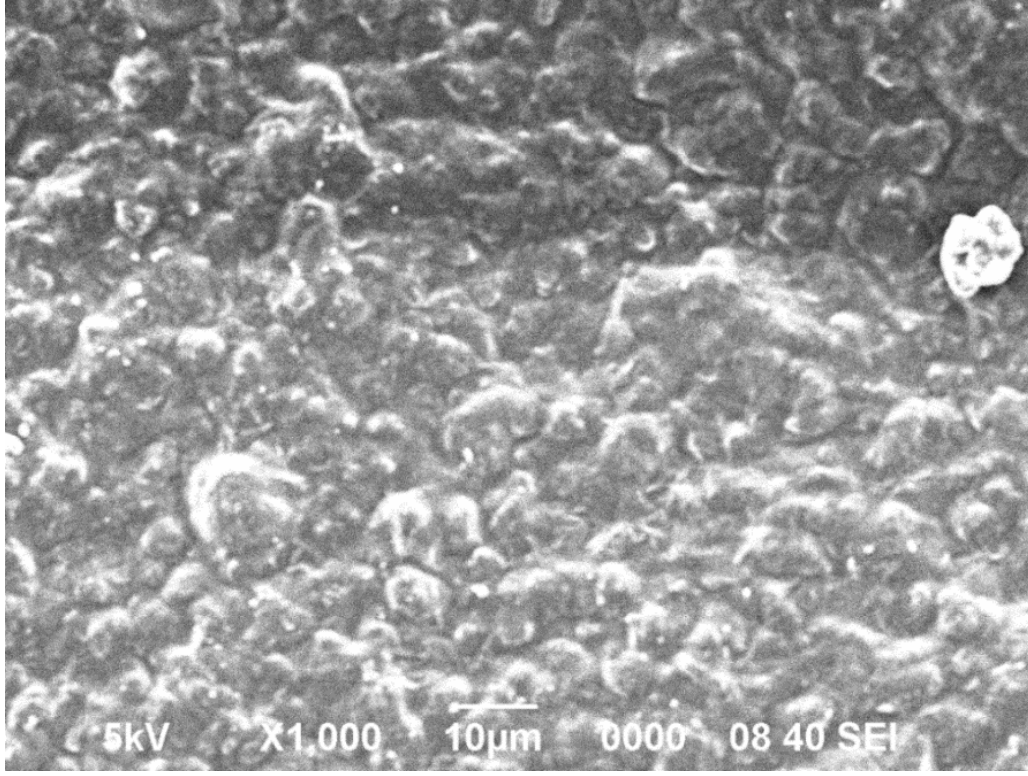
Poliüretan filmlerin yoğunlukları Tablo 4.11’de verilmiştir. Yoğunluk değerleri incelendiğinde, poliüretan film içerisindeki manyetit yüzdesi arttıkça polimerlerin yoğunlukları artış göstermiştir. Manyetin yoğunluğu (5.1-5.2 g/cm³) poliüretandan oldukça yüksek olduğu için, kompozitin yoğunluğunun demir içeriğinin artışıyla birlikte artması beklenen bir sonuçtur.

Tablo 4.11 : Poliüretan filmlerin yoğunlukları.

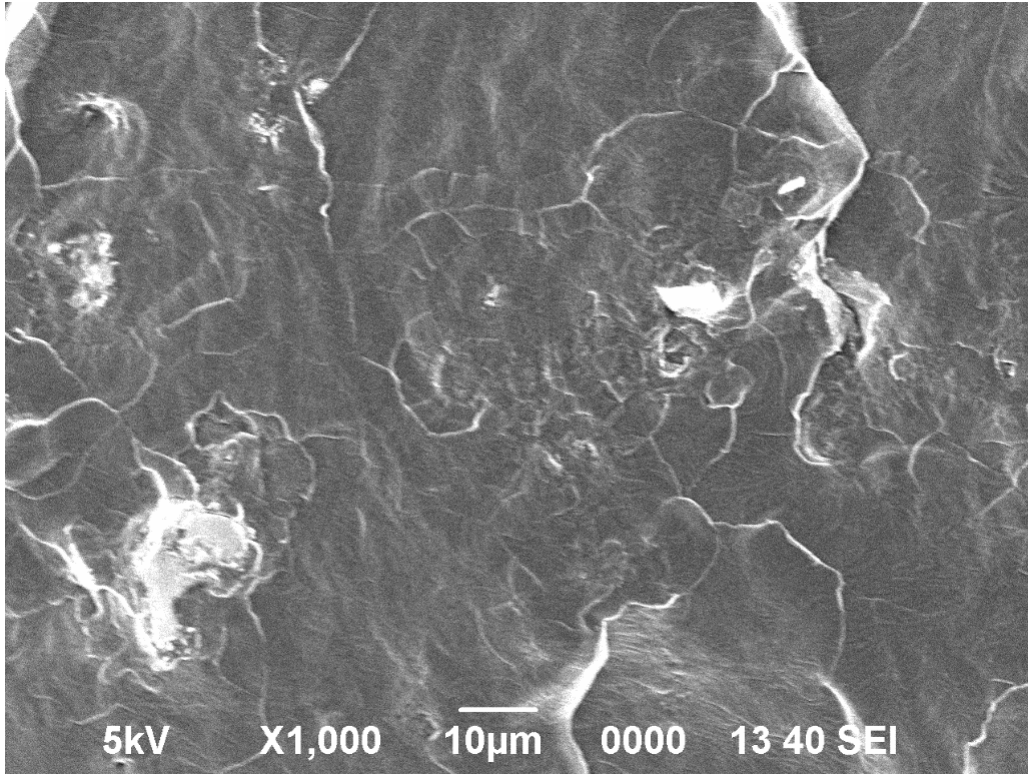
Kod	Yoğunluk (g/cm ³)
PU-3000-0	1.051
PU-3000-1	1.072
PU-3000-3	1.106
PU-3000-5	1.136
PU-3000-7	1.163
PU-3000-10	1.277

4.2.12 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

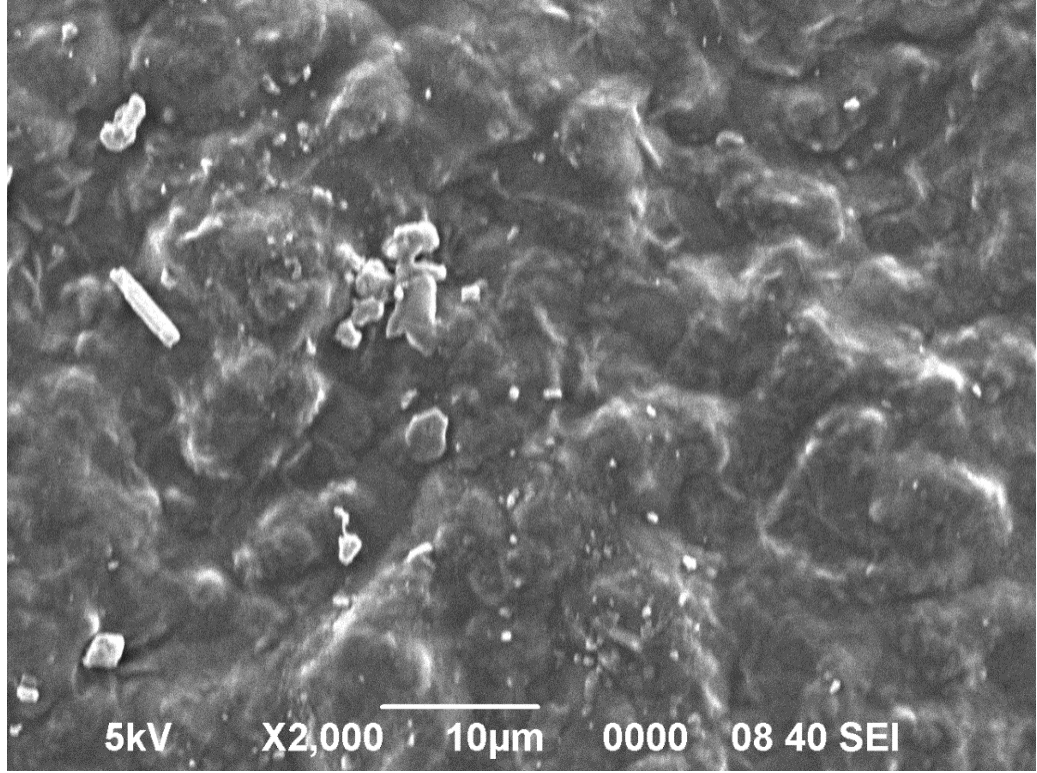
Poliüretan film içerisinde manyetit partiküllerin dağılımını gözlemleyebilmek için, sentezlenen polimerlere SEM analizi yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri hem filmin yüzey kesitinden hem de yan kesitinden alınmıştır. 2 farklı kesitten alınan farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.5-4.12’de verilmiştir. Sentezlenen numunelerde kullanılan manyetit partiküllerin boyutunun, yapılan analiz sonucunda 6.9-83.3 mikron arasında değiştiği görülmüştür. Bu bilgiden hareketle, numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde polimer matrisi içerisine dağılmış farklı boyutlarda manyetit partikülleri görülmektedir. Partikül boyutunun homojen olmaması polimer matrisi içerisinde manyetit partiküllerinin öbeklenmesine neden olmuştur [9]. Partikül boyutunun geniş bir aralıkta değişmesi, manyetit parçacıklarının poliüretan jel içerisindeki homojen dağılımını zorlaştırmıştır. Ayrıca SEM görüntüleri incelendiğinde manyetit partiküllerinin sabit bir şekle sahip olmadığı açıkça görülmektedir.



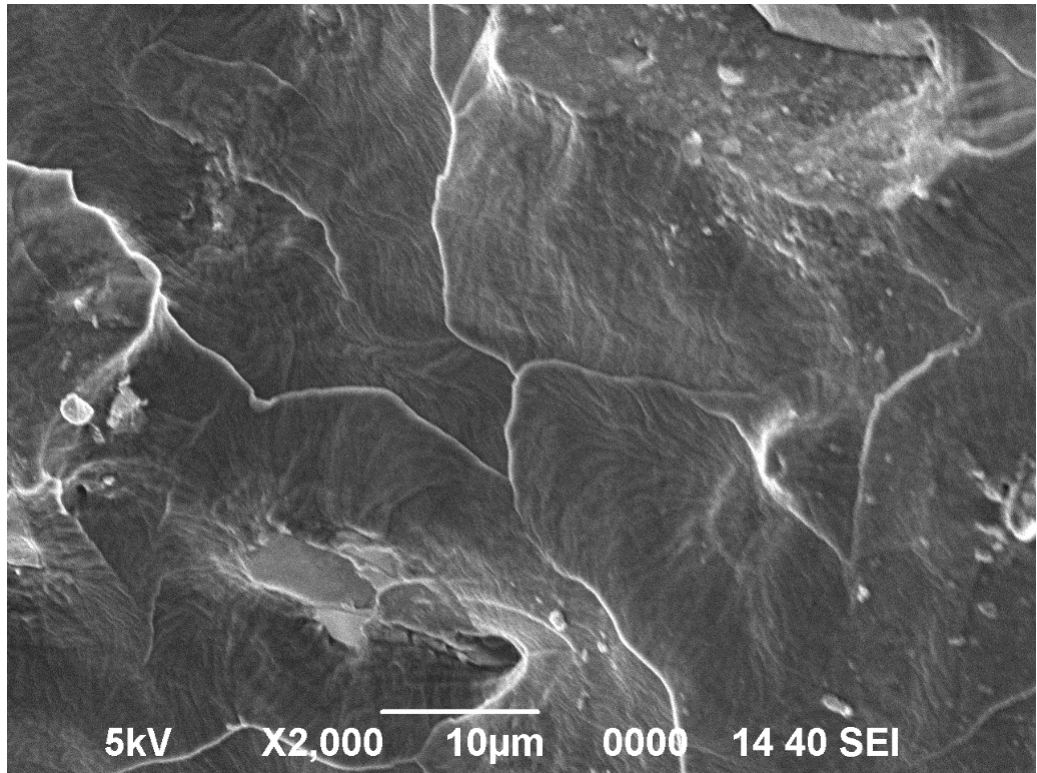
Şekil 4.5 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (1000 büyütme).



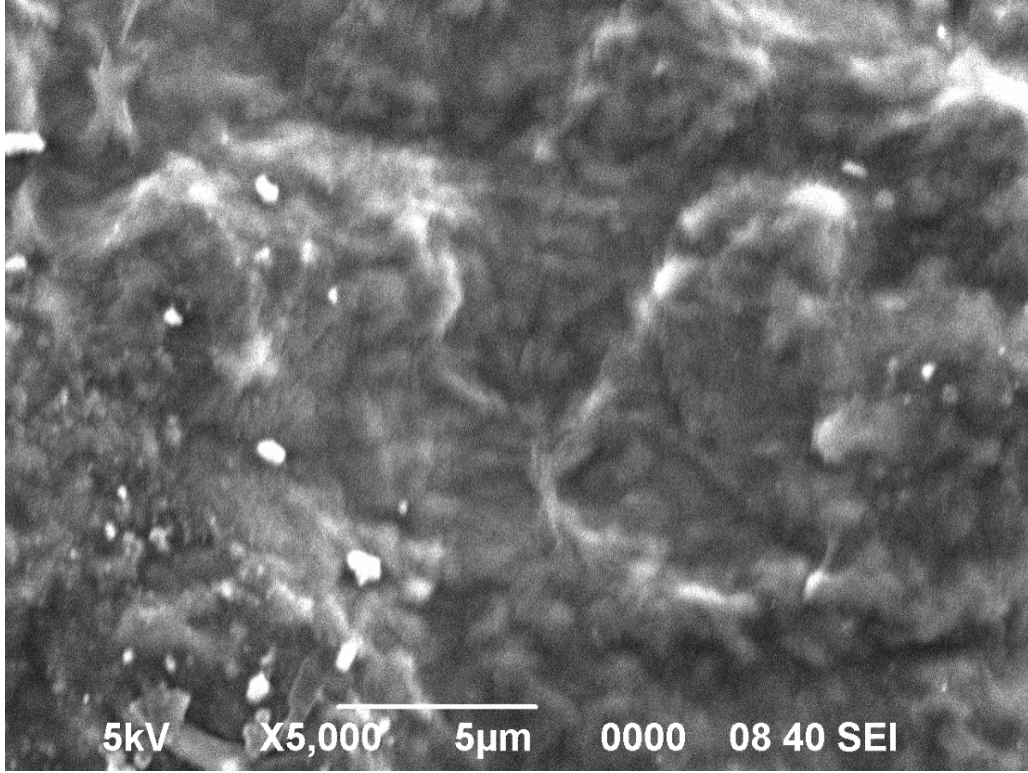
Şekil 4.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (1000 büyütme).



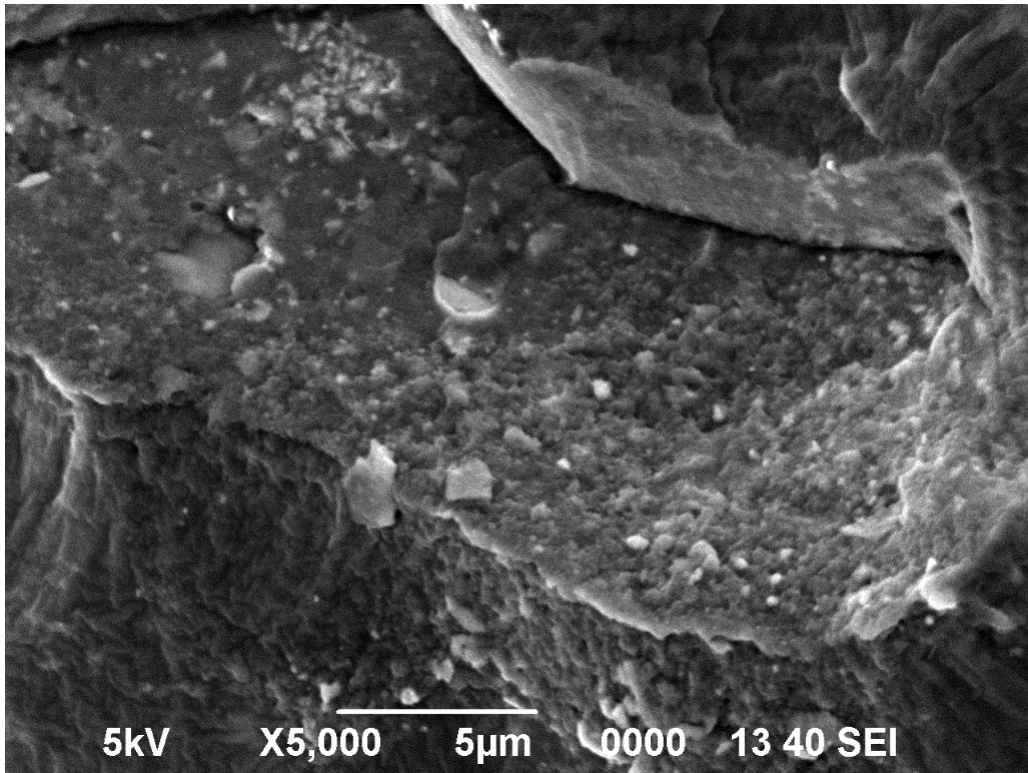
Şekil 4.7 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (2000 büyütme).



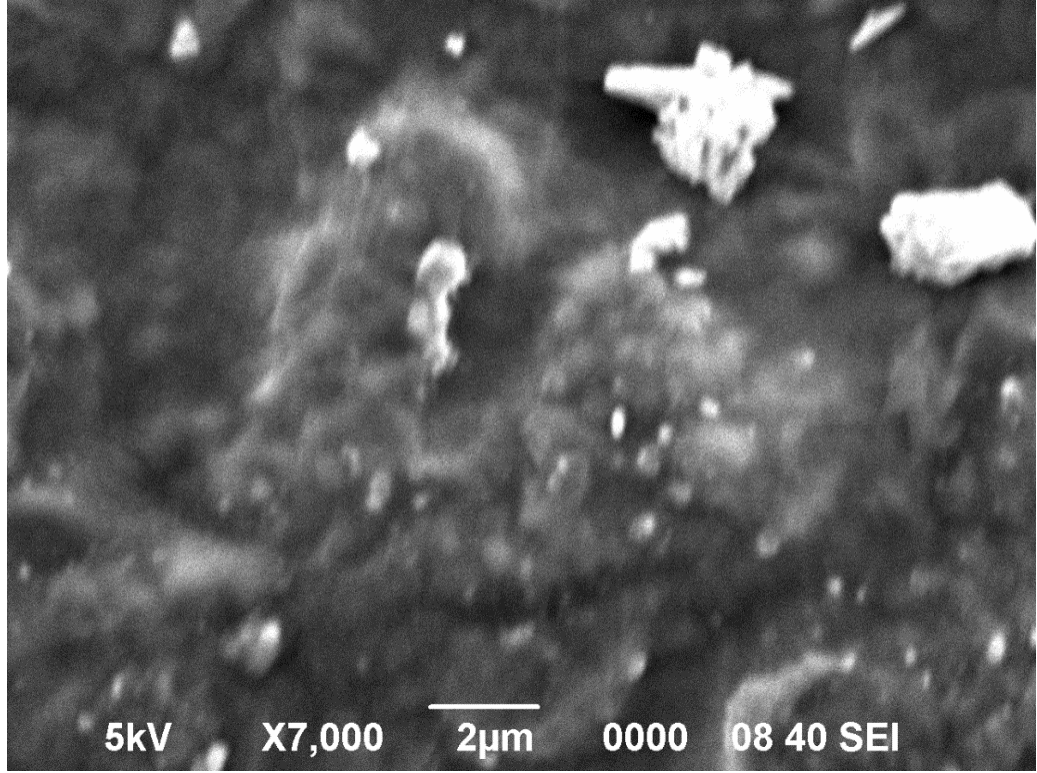
Şekil 4.8 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (2000 büyütme).



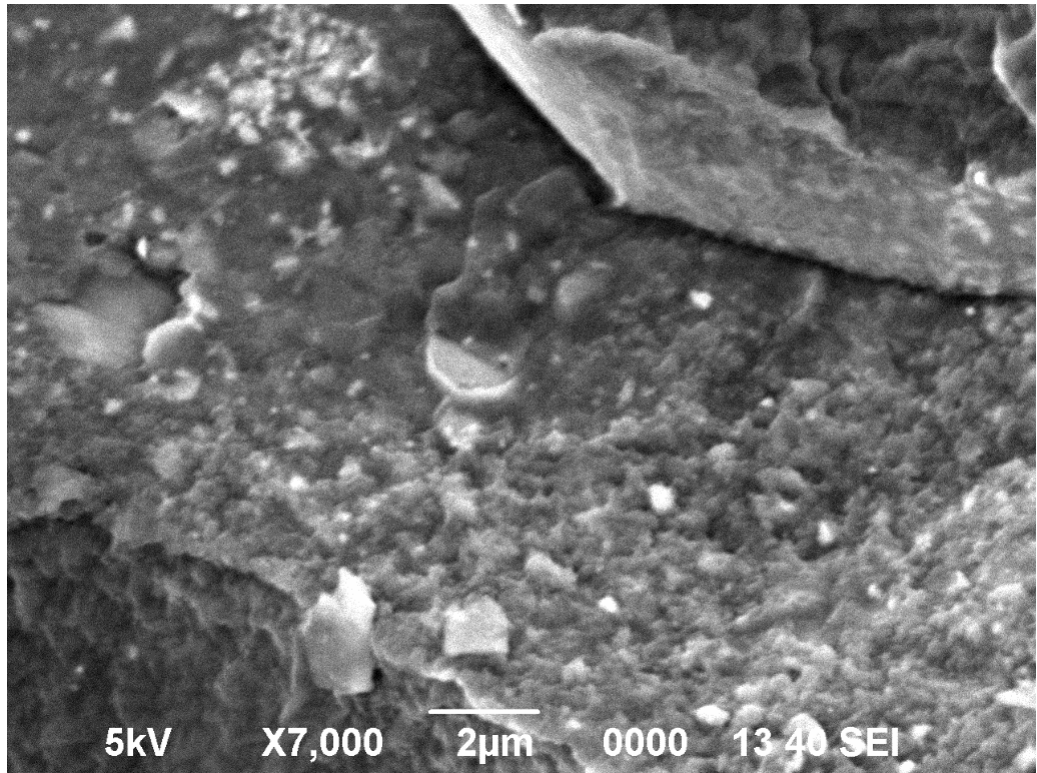
Şekil 4.9 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (5000 büyütme).



Şekil 4.10 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (5000 büyütme).



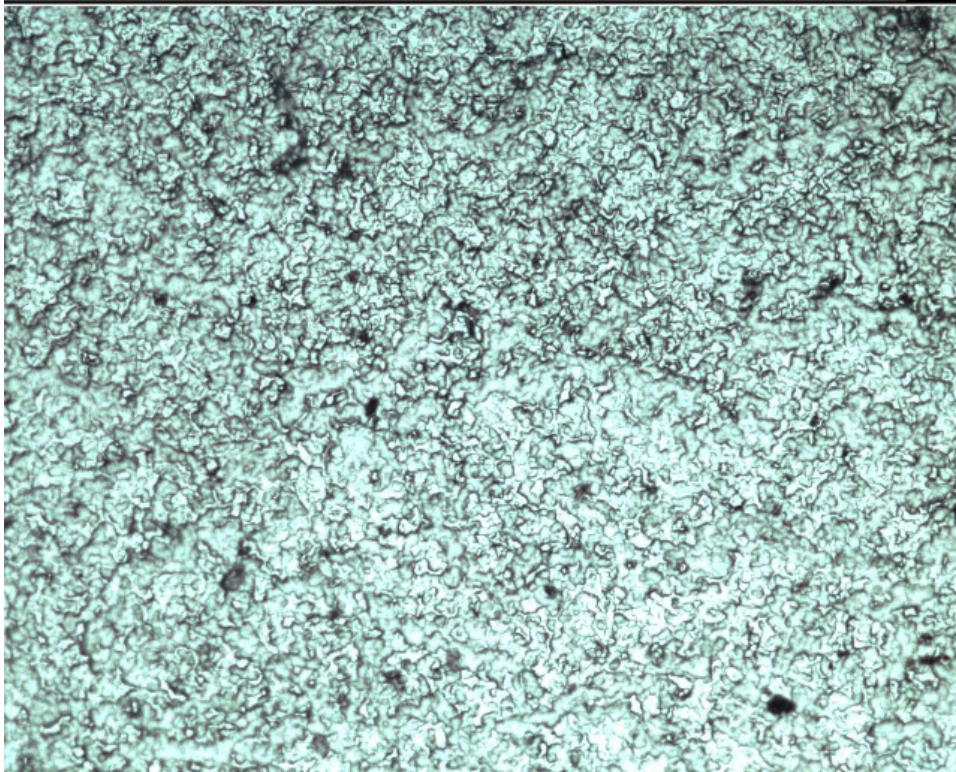
Şekil 4.11 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yüzey SEM görüntüsü (7000 büyütme).



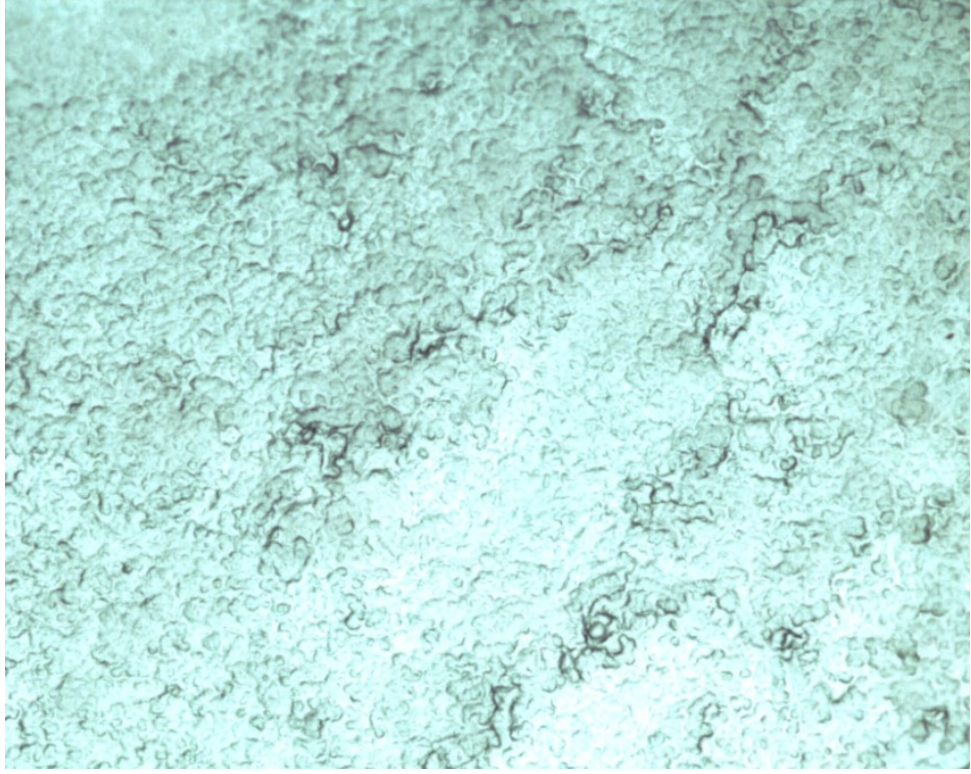
Şekil 4.12 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin yan kesit SEM görüntüsü (7000 büyütme).

4.2.13 Optik mikroskop

SEM analizinden elde edilen görüntüleri desteklemek ve daha iyi anlamlandırabilmek için poliüretan filmler bir de optik mikroskop altında incelenmiştir. Katkısız ve katkılı poliüretan filmlerin önce kuru daha sonra da suda şişirilmiş görüntüleri çekilmiş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır. Katkı arttıkça optik mikroskop görüntülerinde siyah bölgeler artmıştır. Görüntülerden, malzeme hazırlamada makroskopik ölçekte demirin polimer içinde homojen dağıtılabildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.13 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



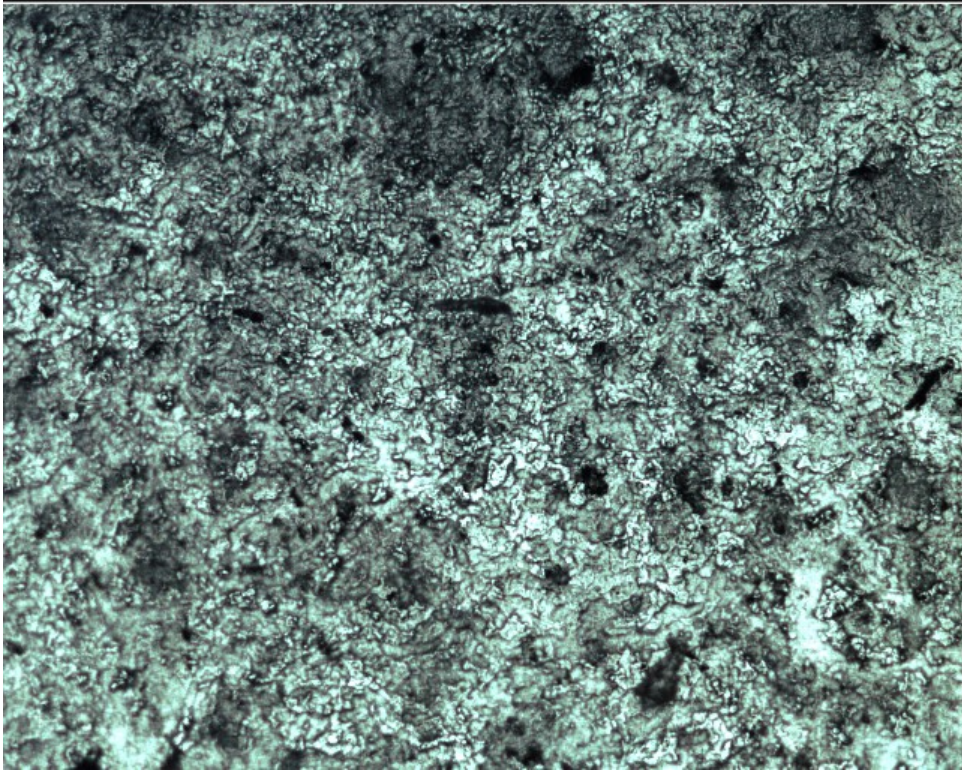
Şekil 4.14 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.



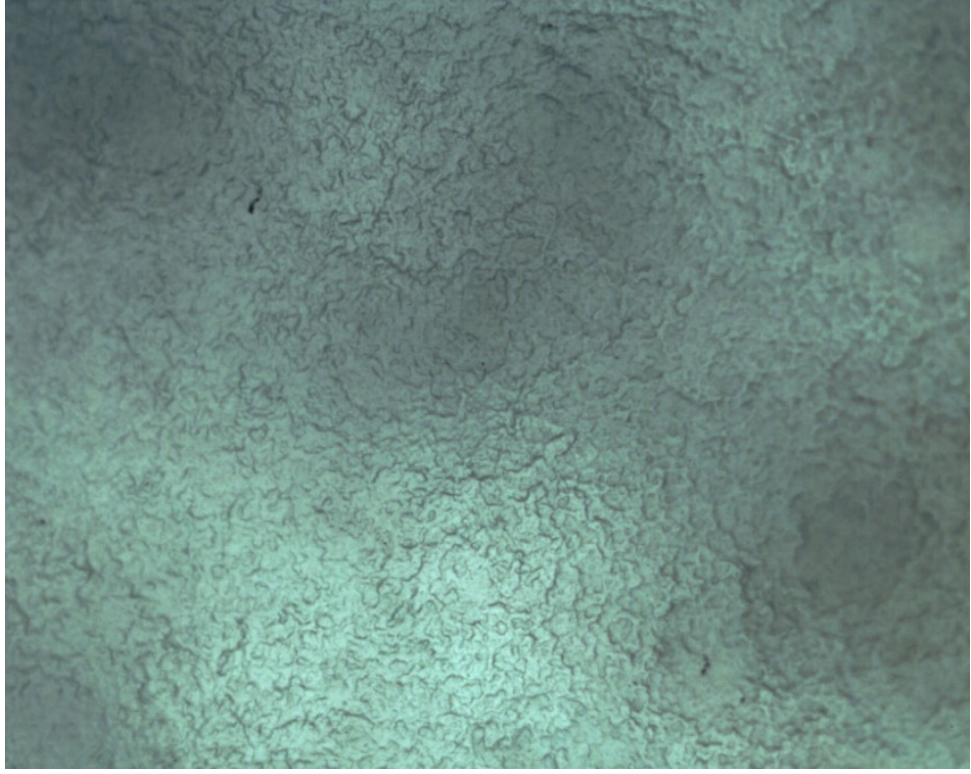
Şekil 4.15 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



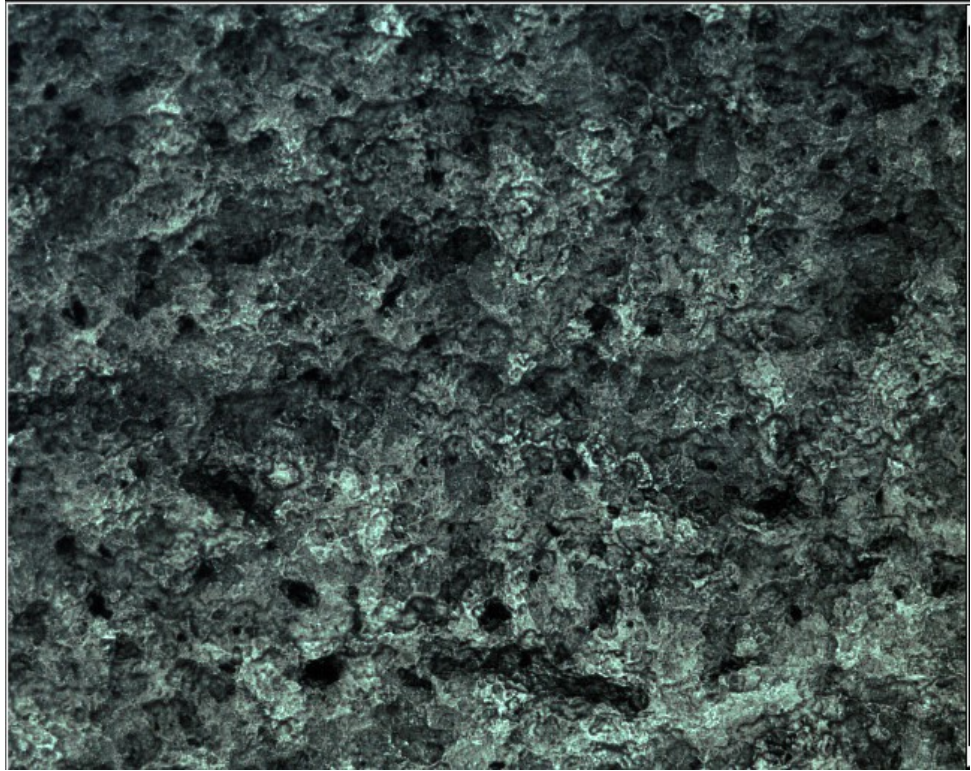
Şekil 4.16 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.



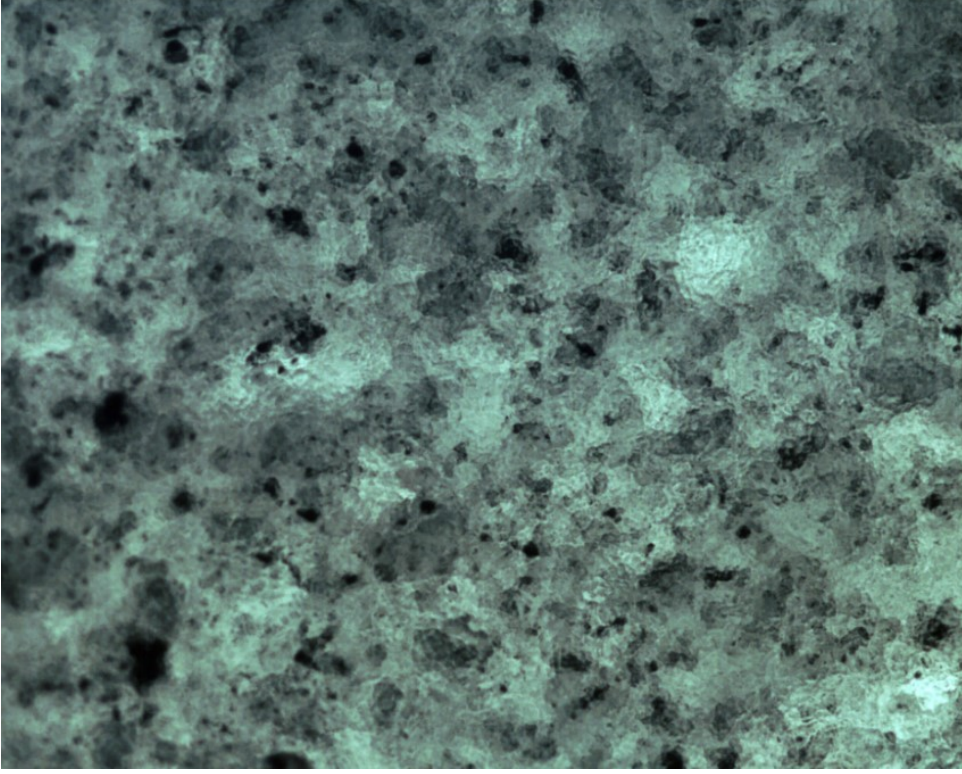
Şekil 4.17 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



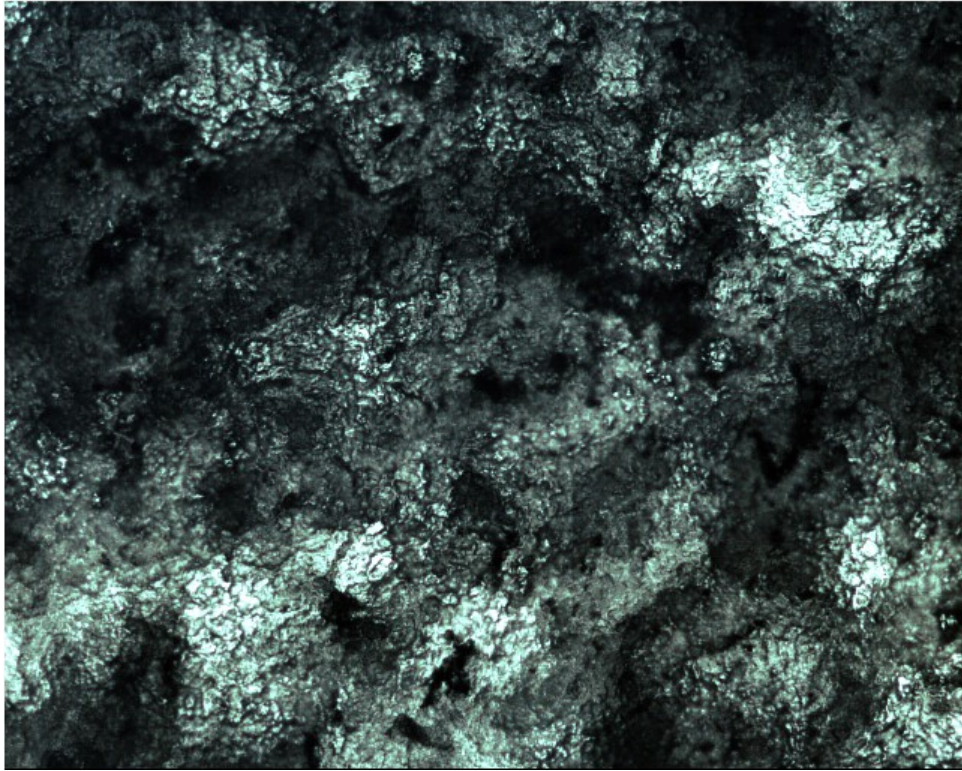
Şekil 4.18 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.



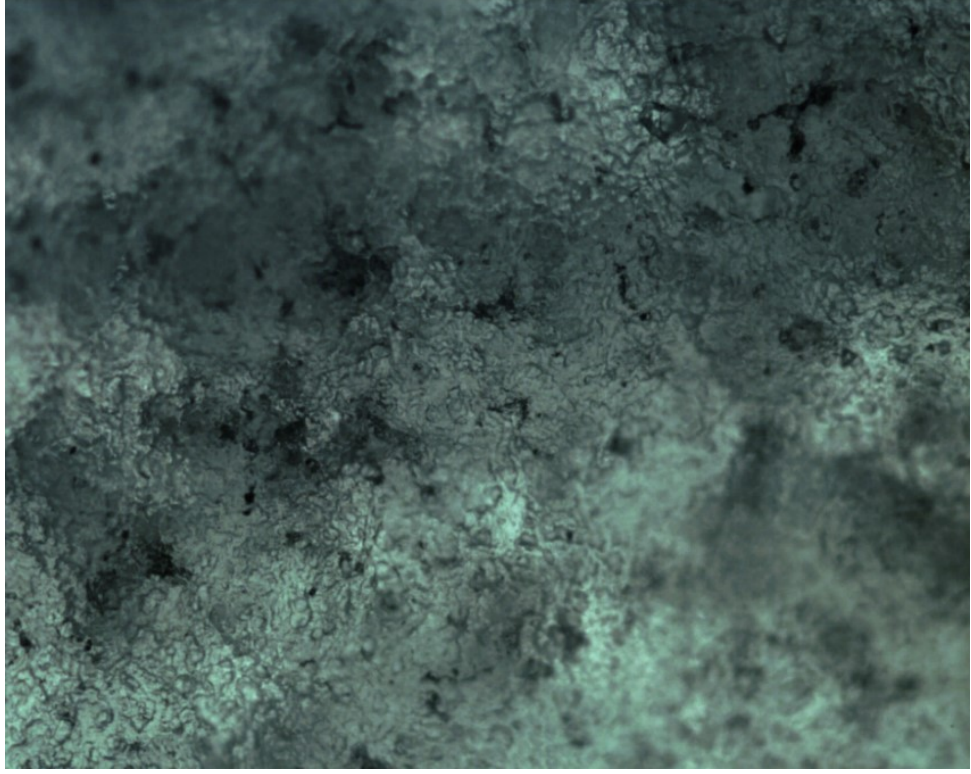
Şekil 4.19 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



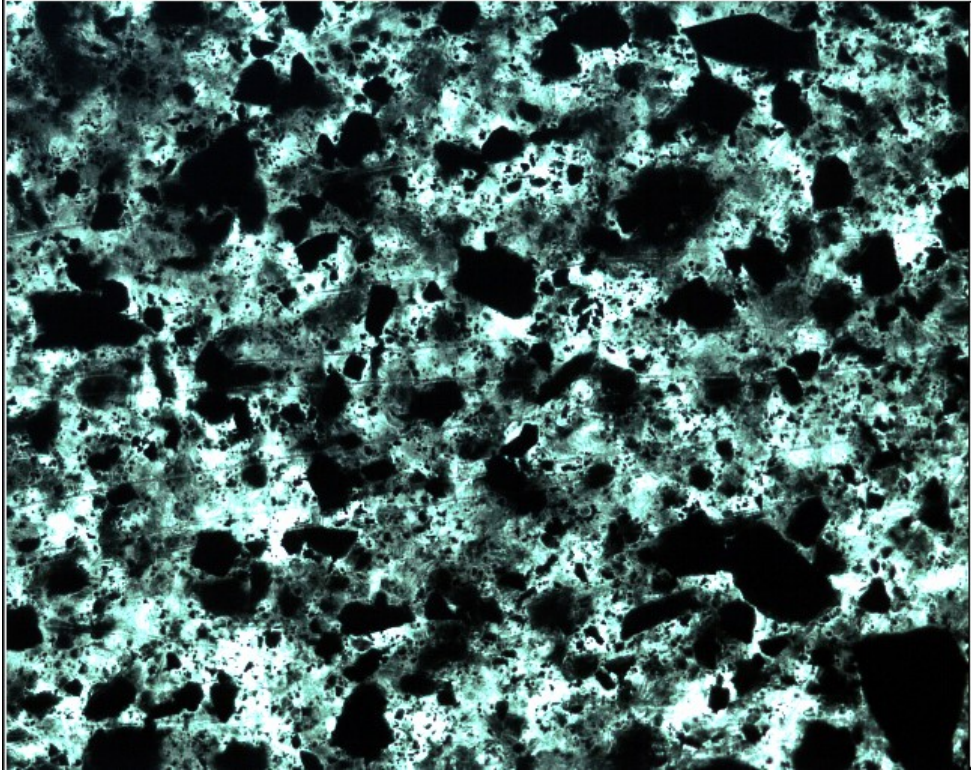
Şekil 4.20 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.



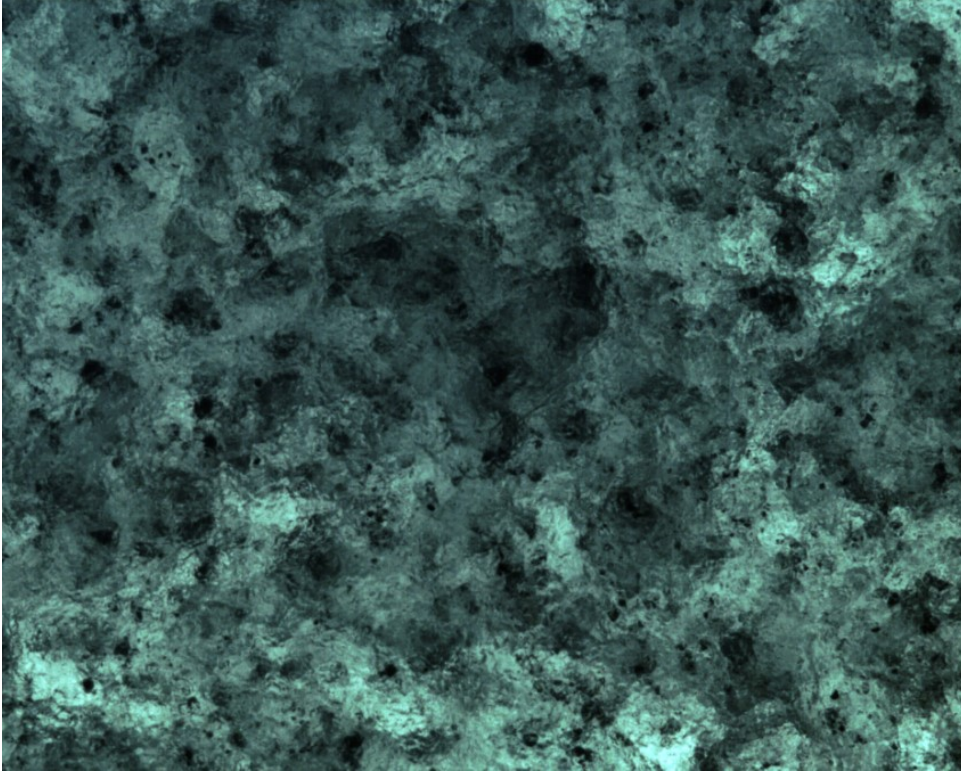
Şekil 4.21 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.22 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.23 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.24 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin şişirilmiş optik mikroskop görüntüsü.

4.2.14 Şekil hafıza özellikleri

Yapılan çalışmada farklı yüzdede manyetit katkısı içeren poliüretan filmlerin şekil hafıza özellikleri; şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları hem ısı hem de indüksiyon etkisi ile araştırılmıştır. Isı etkisiyle şekil hafıza özellikleri 2 farklı sıcaklıkta (40 ve 65 °C) belirlenmiştir.

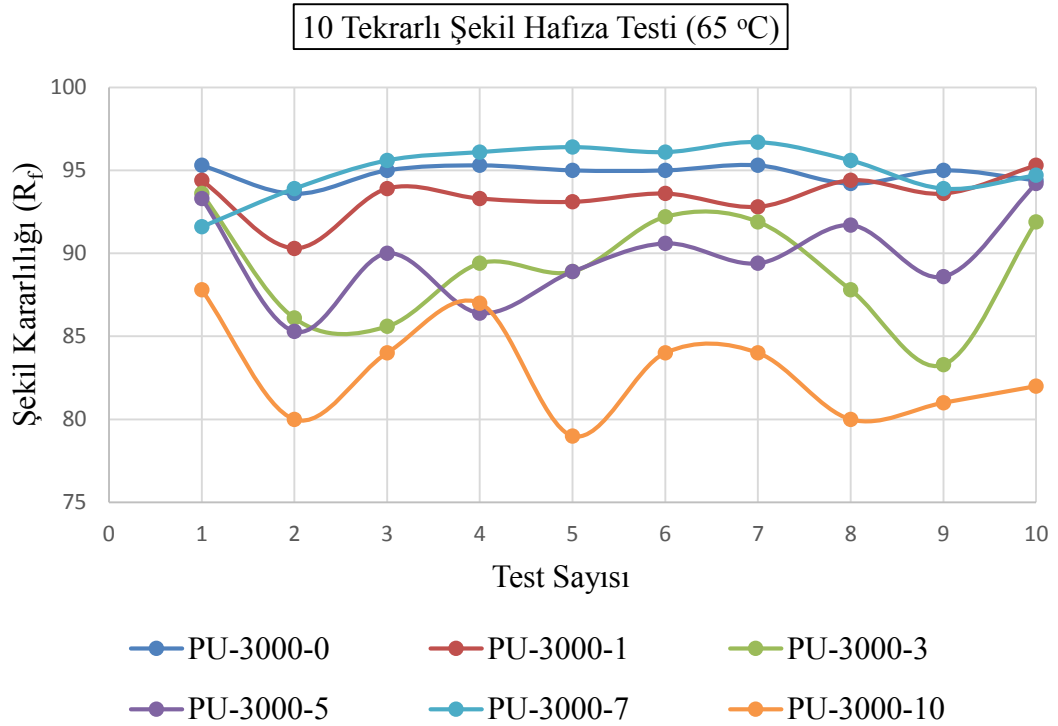
Çalışmanın esas amacı; poliüretan film içerisindeki sert ve yumuşak bölge içeriğini değiştirmeden, manyetik parçacık yüzdesinin şekil hafıza performansına etkisini incelemektir. Isı ve manyetik alan etkisindeki şekil hafıza özellikleri birbirleri ile kıyaslanmıştır. Sentezlenen poliüretan filmlerin şekil hafıza test sonuçları Tablo 4.12-4.14’te verilmiştir.

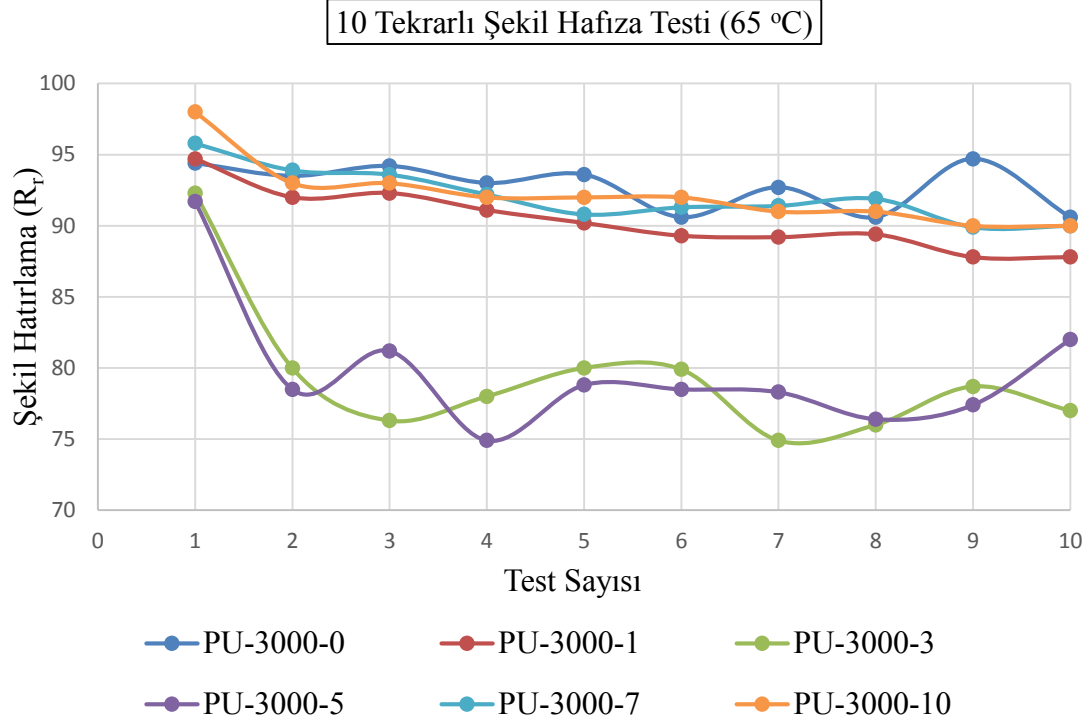
65°C’deki şekil hafıza test sonuçları incelendiğinde; polimer matris içerisindeki manyetit katkısının artışının malzemenin şekil kararlılığı oranını düşürdüğü görülmektedir. Manyetit katkısı arttıkça, kompozit malzemenin esnekliği azaldığı için numuneler daha sert bir hal almış, bu nedenle de malzemenin şeklini sabitlemek zorlaşmıştır. Ancak bu durum, demir katkısının artmasıyla şekil hatırlama oranının artışına neden olmuştur.

Tablo 4.12 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (65°C)

Numune	Şekil Kararlılığı (R _f)	Şekil Hatırlama (R _r)
PU-3000-0	95.27	94.43
PU-3000-1	94.44	94.70
PU-3000-3	93.61	92.28
PU-3000-5	93.33	91.66
PU-3000-7	91.60	95.75
PU-3000-10	87.77	98.10

Şekil hafıza testinin tekrarlanabilirliğini tespit etmek amacı ile bükülme testi; 65°C’de 10 defa arka arkaya tekrar edilerek, şekil kararlılığı ve şekil hatırlama oranları kaydedilmiştir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26). 10 tekrarlı şekil hafıza test sonuçları incelendiğinde, sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle, filmlerin şekil hafıza özelliklerini kaybetmeden defalarca kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.

**Şekil 4.25 : Tekrarlı şekil kararlılığı oranı.**



Şekil 4.26 : Tekrarlı şekil hatırlama oranı.

40 °C'deki şekil hafıza test sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.13) ise, 65 °C'deki test sonuçları ile benzer durumlar görülmektedir. Manyetit katkısı ile şekil kararlılığı azalırken, şekil hatırlama oranı artmaktadır. Test sıcaklığının düşük oluşu, 65 °C'dekine göre şekil hatırlama oranlarının daha düşük elde edilmesine neden olmuştur.

Tablo 4.13 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (40 °C).

Numune	Şekil Kararlılığı (R_f)	Şekil Hatırlama (R_r)
PU-3000-0	95.27	88.34
PU-3000-1	94.44	83.53
PU-3000-3	90.00	84.56
PU-3000-5	83.33	92.00
PU-3000-7	81.38	87.37
PU-3000-10	81.11	93.49

Tablo 4.14 : Poliüretan filmlerin şekil hafıza testi (İndüksiyon).

Numune	Şekil Kararlılığı (R _f)	Şekil Hatırlama (R _r)
PU-3000-0	-	-
PU-3000-1	81.6	78.2
PU-3000-3	81.6	86.4
PU-3000-5	75.0	91.5
PU-3000-7	72.2	86.9
PU-3000-10	71.6	96.1

Şekil hafıza sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; katkı miktarının düşük şekil hatırlama oranın ise istenilen değerlerde olmasından dolayı PU-3000-5 numunesi biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun malzeme olarak seçilmiştir. Biyomedikal uygulamalarda MR jel olarak kullanılması hedeflenen bu numune vücut sıcaklığına yakın T_g değerine sahiptir. Geçici şekil vücut dışarısında verileceğinden şekil kararlılığı oranının malzeme seçiminde önemli bir etkisi yoktur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; poliol olarak PEG 300, PEG 3000 ve HY, izosiyanat kaynağı olarak HDI, zincir uzatıcı olarak BDO ve manyetik partikül olarak da manyetit kullanılmamıştır. Katalizör ve çözücü kullanılmadan farklı manyetit yüzdesinde (ağırlıkça %0- %10) poliüretan kompozit filmler tek adımlı kütle polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen filmlerde değişen tek parametre, manyetitin polimer matrisi içerisindeki yüzdesidir.

DSC sonuçları incelendiğinde, polimer matris içerisindeki manyetit yüzdesinin artışıyla birlikte polimerlere ait T_g değerlerinin düştüğü görülmektedir. Kompozit filmlerin T_m değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Ayrıca, PU-3000-10 numunesi hariç diğerlerinin T_m değerlerinin vücut sıcaklığına oldukça yakın sonuçlar vermesi, bu malzemelerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermektedir. Manyetit katkısının artışı ile birlikte polimerlerin kristalinite değerlerinde bir miktar düşüş olmuştur. Bu sonuçtan hareketle, manyetit katkısının polimer matrisin kristal yapısını bir miktar bozduğu sonucuna varılabilir.

DMA verileri incelendiğinde, DSC verilerinin aksine T_g değerleri manyetit katkısının artışı ile artmaktadır. Ayrıca DMA’da ölçülen T_g değerleri, DSC’de ölçülen değerlerden yüksektir. Bu durumun sebebi; her iki analizde kullanılan numune boyutunun ve ısıtma hızının farklı oluşudur. Isıtmanın yanı sıra DMA’da numunelere sinüsoidal kuvvet de uygulanmaktadır. DMA sonuçlarından; polimer malzemelerin elastik ve viskoz özelliklerine ait çıkarımlar yapılmaktadır. Depolama modülü (E') eğrileri incelendiğinde; camsı bölgede manyetit katkısı ile depolama modülünün arttığı, kauçukumsu bölgede ise katkısız poliüretanın katkılı numunelere göre daha yüksek depolama modülüne sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Depolama modülüyüksek olan numunelerin elastikiyetinin de yüksek olduğu bilinmektedir. Numunelerin oda sıcaklığındaki depolama modülü değerleri ile çekme testindeki elastik modül değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında sonuçlar birbiri ile örtüşmektedir. Her iki analizin sonucuna göre de katkısız poliüretanın elastikliği katkılı poliüretan filmlerden daha yüksektir. Literatürde yüksek $\tan \delta$ değerine sahip polimer kompozitlerin titreşim ve darbeleri sönmeme yeteneğinin daha iyi olduğu

söylenmektedir. Bu bilgiden hareketle, malzemelerin tan δ eğrileri incelendiğinde PU-3000-10 numunesinin en yüksek sönümleme kabiliyetine sahip olduğu söylenebilir. Bu sonuç bize manyetit katkısının sönümleme yeteneğini geliştirdiğini göstermektedir. Tan δ eğrilerindeki pik yüksekliğinin artışı numunenin zincir hareketliliğinin de arttığını göstermektedir. Bu durumda, en yüksek pik yüksekliğine sahip PU-3000-10 numunesi en hareketli zincire sahiptir. Polimer içerisindeki manyetit katkısının artışı zincir hareketliliğini arttırmıştır. Sönümleme kabiliyetine sahip olan bu polimerik kompozitler, damperleme malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.

Isıl iletkenlik katsayısı ölçümü sonuçlarına bakıldığında, manyetit katkısıyla birlikte malzemelerin ısı iletkenliğinde artış gözlenmiştir. DSC verileri ile bu sonuç birleştirildiğinde, ısı iletkenlikteki artışın malzeme içerisinde ısınmayı kolaylaştırdığı ve bu nedenle manyetit artışıyla birlikte T_g değerlerinin düştüğü söylenebilir.

Çekme testi sonuçlarına göre, katkısız poliüretanın elastikliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimer matris içerisindeki manyetit yüzdesinin artışı polimeri daha kırılgan bir malzeme yapmaktadır.

Temas açısı ölçüm sonuçlarına bakıldığında, manyetit miktarının filmin hidrofilliğine önemli bir etki yapmadığı görülmektedir.

Kompozit filmlerin şişme davranışları incelendiğinde, katkısız poliüretanın su tutabilme kabiliyeti diğer numunelerden daha yüksektir. Su tutma kabiliyeti polimere ait bir özellik olduğundan, manyetit katkısı ile şişme miktarının azalması beklenen bir sonuçtur.

Poliüretan kompozitlerin tüm şekil hafıza test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; polimer matrisi içerisindeki manyetit artışıyla birlikte malzemelerin şekil kararlılığı (R_f) azalmış, şekil hatırlama (R_f) oranı ise artmıştır. Manyetit katkısının kompozit filmlerin elastikliğini düşürmesinden dolayı şekil kararlılığının azalması beklenen bir durumdur. Şekil hatırlama oranının artması; manyetit miktarının artışıyla, ısı iletkenliğinin artarak malzemenin daha iyi ısıyı iletmesi ve elastikliğin azalmasıyla ilişkilidir.

Sonuç olarak; camsı geçiş sıcaklığının vücut sıcaklığına oldukça yakın oluşu sebebiyle, şekil hatırlama oranı ile manyetit katkı miktarı da göz önüne alındığında, diğer numunelere kıyasla minimum katkı miktarına karşın şekil hafıza performansının oldukça iyi olması PU-3000-5 numunesini, medikal uygulamalarda kullanılması

hedeflenen kompozit malzeme haline getirmektedir. Ayrıca PU-3000-10 numunesinin ise $\tan \delta$ verisinden hareketle, diğer numunelere oranla daha yüksek sönümleme kabiliyetine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle PU-3000-10 malzemesinin damperleme malzemesi olarak kullanılması da hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Huang, W. M., Yang, B. ve Fu, Y. Q.**, (2012). Polyurethane Shape Memory Polymer, CRC Press, New York, İngiltere.
- [2] **Hu, J.**, (2011). Adaptive and Functional Polymers, Textiles and Their Applications, Londra, İngiltere.
- [3] **Gil, E.S., ve Hudson, S.A.** (2004). Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science*, 29(12), 1173-1222.
- [4] **Hiltz J.A.** (2002). Shape Memory Polymers, Literature Review, Kanada.
- [5] **Hu, J.**, (2007). Shape memory polymers and textiles, CRC Press, Cambridge, İngiltere.
- [6] **Rao, V. P., Maniprakash, S., ve Srinivasan, S. M.** (2010). Functional behavior of isotropic magnetorheological gels. *Smart Materials and Structures*, 19(8).
- [7] **Xie, T.** (2011). Recent advances in polymer shape memory. *Polymer*, 52, 4985-5000.
- [8] **Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y., ve Purnawali, H.** (2010). Shape memory materials. *Materials Today*, 13(7-8), 54–61.
- [9] **Chen, S., Hu, J., ve Zhuo, H.** (2010). Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composites. *Composites Science and Technology*, 70, 1437-1443.
- [10] **Liu, G., Guan, C., Xia, H., Guo, F., Ding, X., ve Peng, Y.** (2006). Novel Shape-Memory Polymer Based on Hydrogen Bonding. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(14), 1100-1104.
- [11] **Behl, M. ve Lendlein, A.** (2007). Shape-memory polymers. *Materials Today*, 10(4), 20–28.
- [12] **Leng J., Lan X., Liu Y., ve Du S.** (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56, 1077–1135.
- [13] **Bonfil, M., Sirkecioglu, A., Bingol-Ozakpinar, O., Uras, F., ve Guner, F. S.** (2014). Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 40590, 1–11.
- [14] **Merline, J. D., Nair, C. P. R., Gouri, C., Shrisudha, T., ve Ninan, K. N.** (2007). Shape memory characterization of polytetra methylene oxide/poly (acrylic acid-co-acrylonitrile) complexed gel. *Journal of Materials Science*, 42(15), 5897–5902.

- [15] **Tobushi, H., Okumura, K., Endo, M., ve Hayashi, S.** (2001). Thermomechanical Properties of Polyurethane-Shape Memory Polymer Foam. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 10, 283-287.
- [16] **Takashi, T., Hayashi, N., ve Hayashi, S.** (1996). Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 1061-1069.
- [17] **Kim, B. K., Shin, Y. J., Cho, S. M., ve Jeong, H. M.** (2000). Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: The effect of block length and content. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 2652-2657.
- [18] **Chung, Y.-C., Jung, I.-H., Choi, J. W., ve Chun, B. C.** (2014). Characterization and proof testing of the halochromic shape memory polyurethane. *Polymer Bulletin*, 71(5), 1153–1171.
- [19] **Meiorin, C., Muraca, D., Pirota, K. R., Aranguren, M. I., ve Mosiewicki, M.** (2014). Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles. *European Polymer Journal*, 53(1), 90–99.
- [20] **Sauter, T., Heuchel, M., Kratz, K., ve Lendlein, A.** (2013). Quantifying the Shape-Memory Effect of Polymers by Cyclic Thermomechanical Tests. *Polymer Reviews*, 53(1), 6–40.
- [21] **Farzaneh, S., Fitoussi, J., Lucas, a., Bocquet, M., ve Tcharkhtchi, a.** (2013). Shape memory effect and properties memory effect of polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(5), 3240–3249.
- [22] **Gall, K.** (2002). Shape memory polymer nanocomposites. *Acta Materialia*, 50(20), 5115–5126.
- [23] **Lendlein A., ve Kelch S.** (2002). Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*, 41, 2034-2057.
- [24] **Tobushi, H., Matsui, R., Hayashi, S., ve Shimada, D.** (2004). The influence of shape-holding conditions on shape recovery of polyurethane-shape memory polymer foams. *Smart Materials and Structures*, 13(4), 881–887.
- [25] **Yang, J. H., Chun, B. C., Chung, Y. C., ve Cho, J. H.** (2003). Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment. *Polymer*, 44, 3251-3258.
- [26] **Li, F. K., ve Larock, R. C.** (2000). New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Polymers. V. Shape Memory Effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1533-1543.
- [27] **Lin, J. R., ve Chen, L. W.** (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes I. Influence of the hard-segment content. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1563-1574.

- [28] **Lin, J. R., ve Chen, L. W.** (1998). Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes II. Influence of soft-segment molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1575-1586.
- [29] **Lee B. S., Chun B. C., Chung Y. C., Sul K. I., ve Cho J. W. (2001).** Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules*, 34, 6431-6437.
- [30] **Chen S.J., Hu J.L., Liu Y.Q., Liem H.M., Zhu Y., ve Liu Y.J.** (2007). Effect of SSL and HSC on morphology and properties of PHA based SMPU synthesized by bulk polymerization method. *Journal of Polymer Science*, 45, 444-454.
- [31] **Cai, Y., Jiang, J.-S., Zheng, B., ve Xie, M.-R.** (2013). Synthesis and properties of magnetic sensitive shape memory Fe₃O₄/poly(ϵ -caprolactone)-polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(1), 49–56.
- [32] **Miao, S., Callow, N., Wang, P., Liu, Y., Su, Z., ve Zhang, S.** (2013). Soybean oil-based polyurethane networks: Shape-memory effects and surface morphologies. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(9), 1415–1421.
- [33] **Cao, Q., Chen, S., Hu, J., ve Liu, P.** (2007). Study on the Liquefied-MDI-Based Shape Memory Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 993–1000.
- [34] **Singhal, P., Small, W., Cosgriff-Hernandez, E., Maitland, D. J., ve Wilson, T. S.** (2014). Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 10, 67-76.
- [35] **Thévenot, J., Oliveira, H., Sandre, O., ve Lecommandoux, S.** (2013). Magnetic responsive polymer composite materials. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7099–116.
- [36] **Xu, B., Huang, W. M., Pei, Y. T., Chen, Z. G., Kraft, A., Reuben, R., De Hosson, J. Th. M., ve Fu, Y. Q.** (2009). Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape-memory nanocomposites. *European Polymer Journal*, 45, 1904-1911.
- [37] **Razzaq, M. Y., Anhalt, M., Frormann, L., ve Weidenfeller, B.** (2007). Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering A*, 444(1-2), 227–235.
- [38] **Wei, B., Gong, X., Jiang, W., Qin, L., ve Fan, Y.** (2010). Study on the properties of magnetorheological gel based on polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(5), 2765-2771.

- [39] **Chun, B. C., Cho, T. K., Chong, M. H., ve Chung, Y. C.** (2007). Structure-property relationship of shape memory polyurethane cross-linked by a 57 polyethyleneglycol spacer between polyurethane chains. *Journal of Materials Science*, 42(21), 9045–9056
- [40] **Bonfil, M.** (2012). *Polietilen Glikol ve Hint Yağı Temelli Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Çakmak, E. G.** (2012). *Şekil Hafızalı Poliüretanların Performanslarına Zincir Uzatıcı Miktarı Etkisinin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] **Hasırcı, N. ve Aksoy, E. A.** (2007). Synthesis and Modifications of Polyurethanes for Biomedical Purposes. *High Performance Polymers*, 19, 621-637.
- [43] **Hill, L. W.** (1992). Structure/Property Relationships of Thermoset Coatings. *Journal of Coatings Technology*, 64, 28-42.
- [44] **Kayırhan, N., Denizli, A. ve Hasırcı, N.** (2001). Adsorption of Blood Proteins on Glow - Discharge- Modified Polyurethane Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1322-1332.
- [45] **Deka, H., Karak, N., Kalita, R. N. ve Buragohain, A. K.** (2010). Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials. *Carbon*, 48, 2013–2022.
- [46] **Lee, S. H., Kim, J. W. ve Kim, B. K.** (2004). Shape memory polyurethanes having crosslinks in soft and hard segments. *Smart Materials and Structures*, 13, 1345–1350.
- [47] **Ahmad, M., Luo, J., Xu, B., Purnawali, H., King, P. J., Chalker, P. R., Fu, Y., Huang, W. ve Mirafteb, M.** (2011). Synthesis and Characterization of Polyurethane-Based Shape-Memory Polymers for Tailored Tg around Body Temperature for Medical Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 592-602.
- [48] **Baer, G., Wilson, T. S., Matthews, D. L., ve Maitland, D. J.** (2007). Shape-Memory Behavior of Thermally Stimulated Polyurethane for Medical Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3882-3892.
- [49] **Crawford, D. M., ve Escarsega, J. A.** (2000). Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications. *Thermochimica Acta*, 357, 161-168.
- [50] **Kalita, H., ve Karak, N.** (2013). Hyperbranched polyurethane/Fe₃O₄ thermosetting nanocomposites as shape memory materials. *Polymer Bulletin*, 70(11), 2953–2965.

- [51] **Grujić, A., Stajić-Trošić, J., Stijepović, M., Stevanović, J., Aleksić, R.** (2011). Magnetic and Dynamic Mechanical Properties of Nd-Fe-B Composite Materials with Polymer Matrix, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-353-8, InTech.
- [52] **Lahelin, M., Aaltio, I., Heczko, O., Ge, Y., Löfgren, B., Hannula, S., Seppälä, J.** (2009). DMA testing of Ni–Mn–Ga/polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(2), 125-129.
- [53] **Sahu, S., ve Dutta, R. K.** (2011). Novel hybrid nanostructured materials of magnetite nanoparticles and pectin. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(7), 980-987.
- [54] **Dragatogiannis, D. A., Perivoliotis, D. K., Karagiovanaki, S., Zoumpoulakis, L., ve Charitidis, C. A.** (2015). Effect of magnetite particle loading on mechanical and strain sensing properties of polyester composites. *Meccanica*, 1-13.
- [55] **Goddard, J. M. ve Hotchkiss, J. H.** (2007). Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32, 698–725.

EKLER

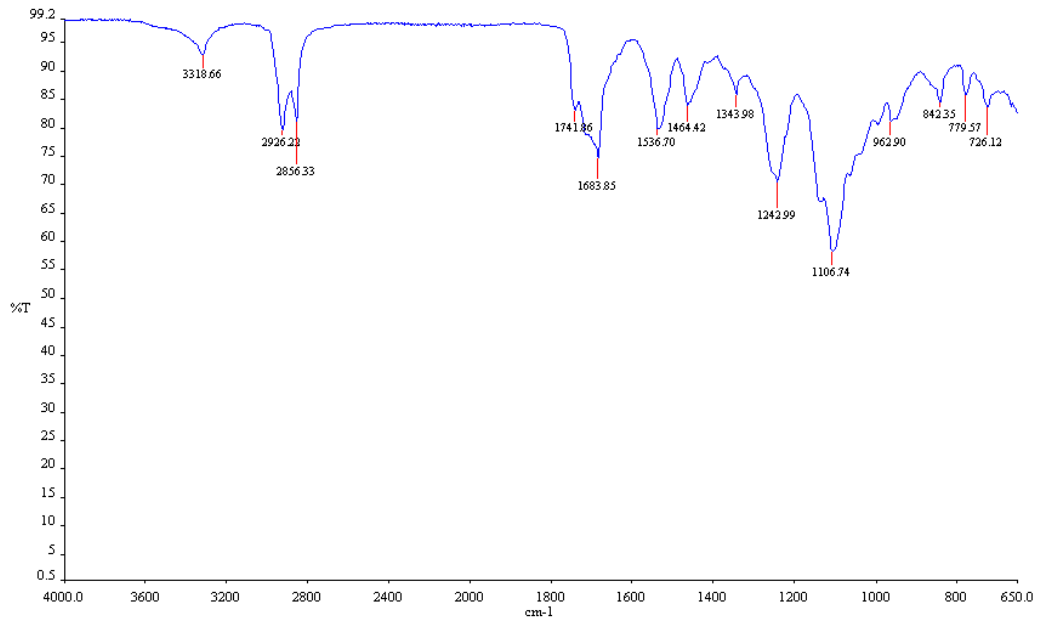
EK A: FT-IR spektrumları.

EK B: DSC grafikleri.

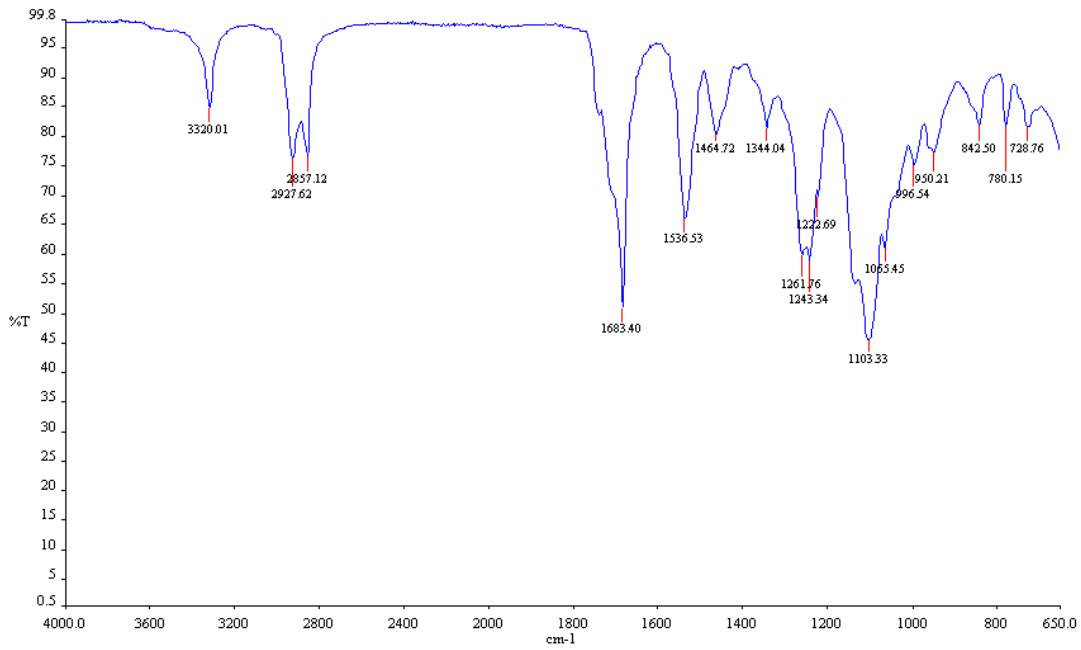
EK C: DMA grafikleri.

EK D: TGA grafikleri.

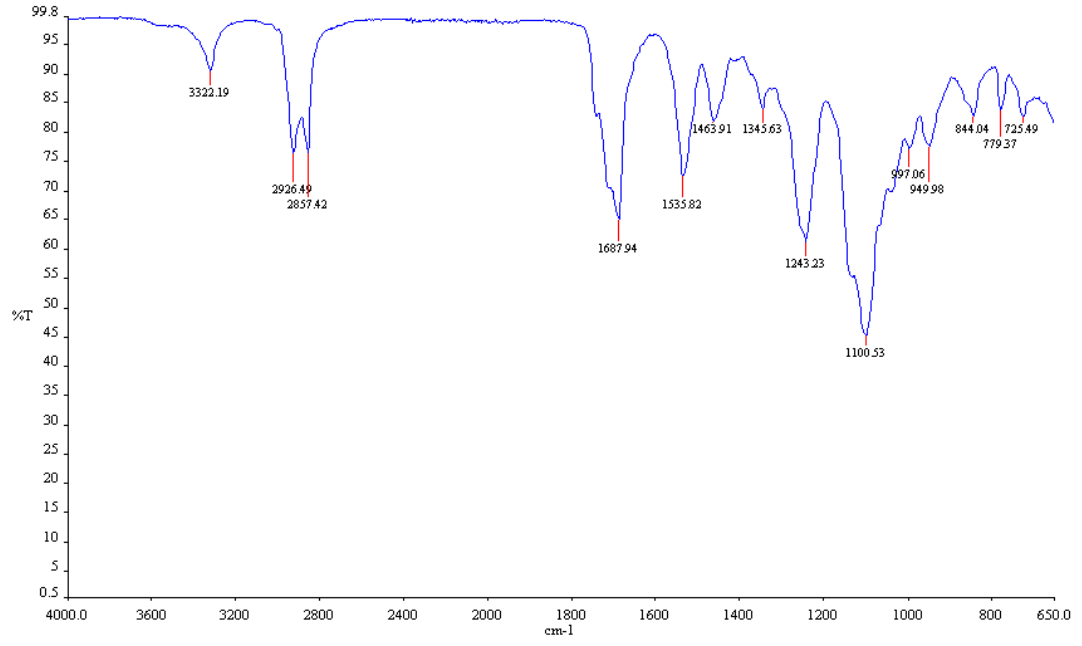
EK A



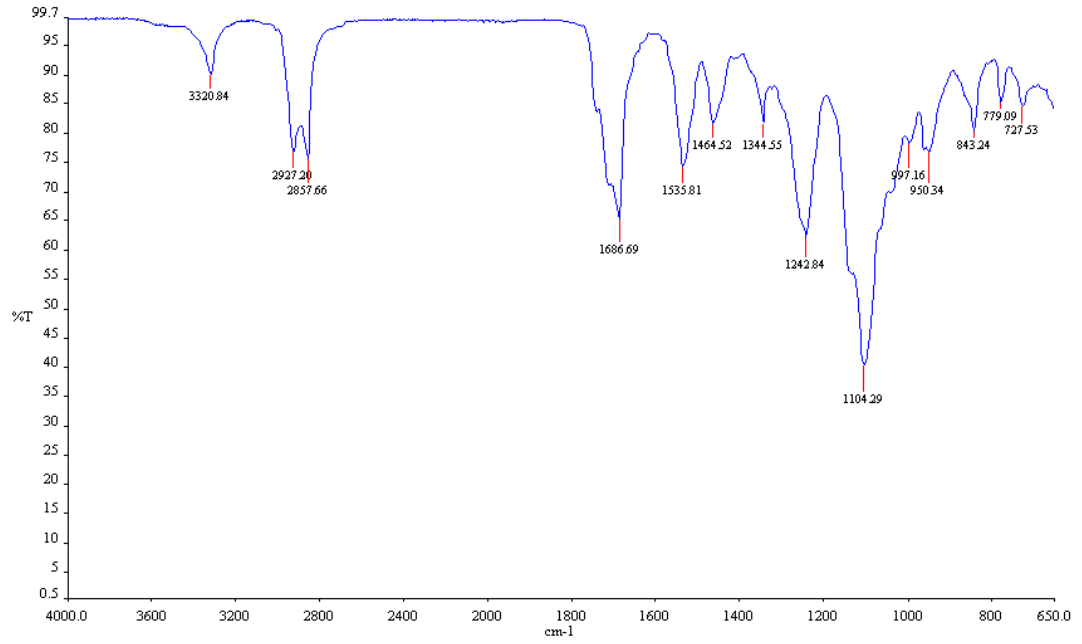
Şekil A.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



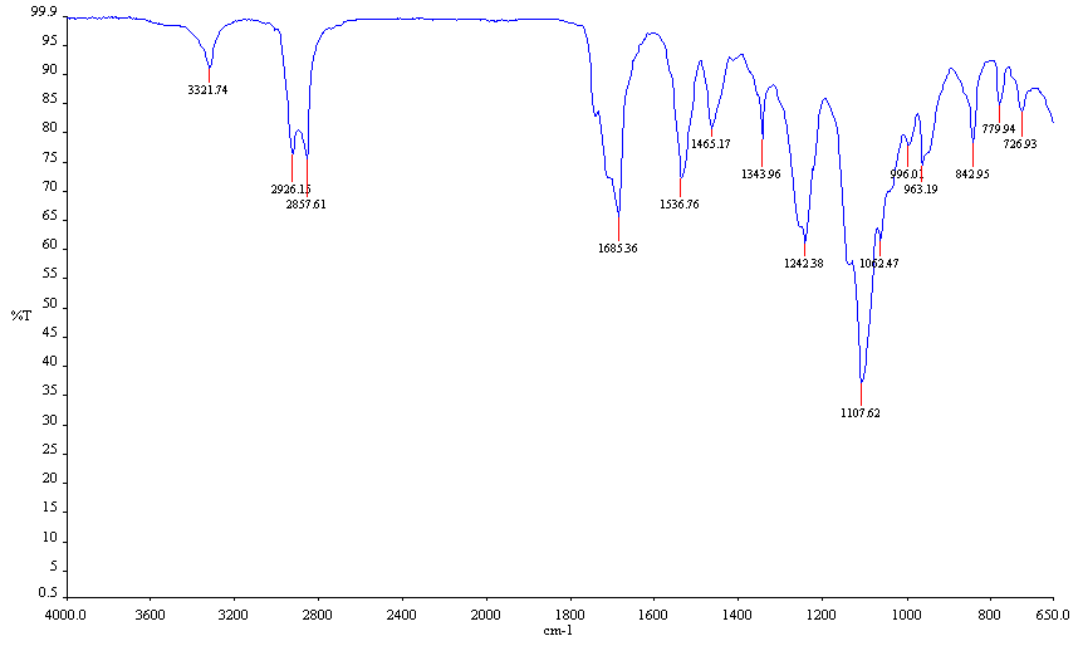
Şekil A.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



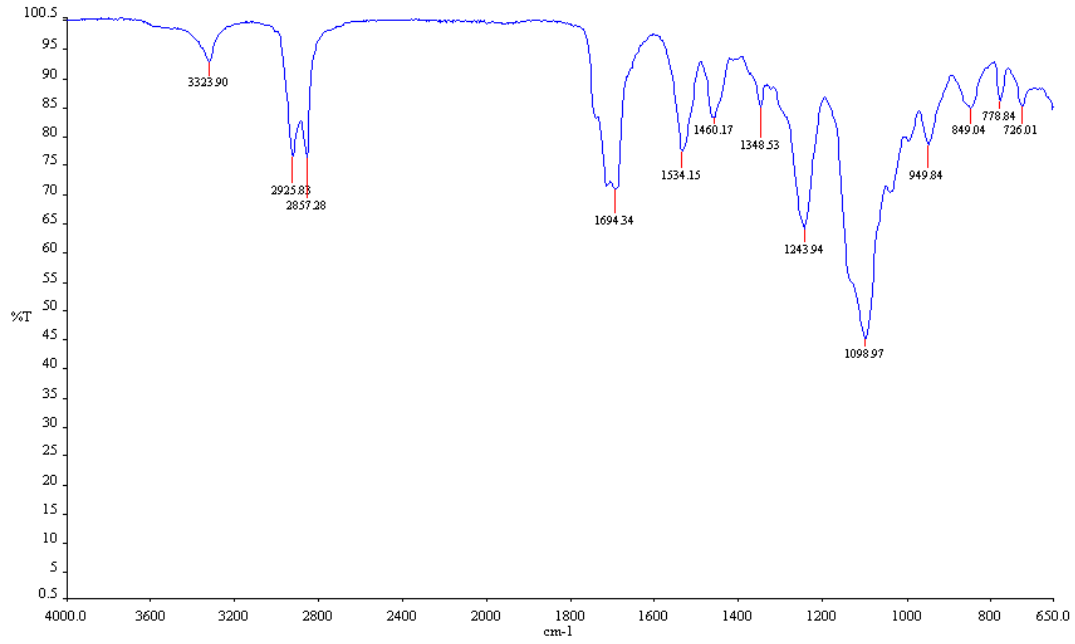
Şekil A.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.



Şekil A.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

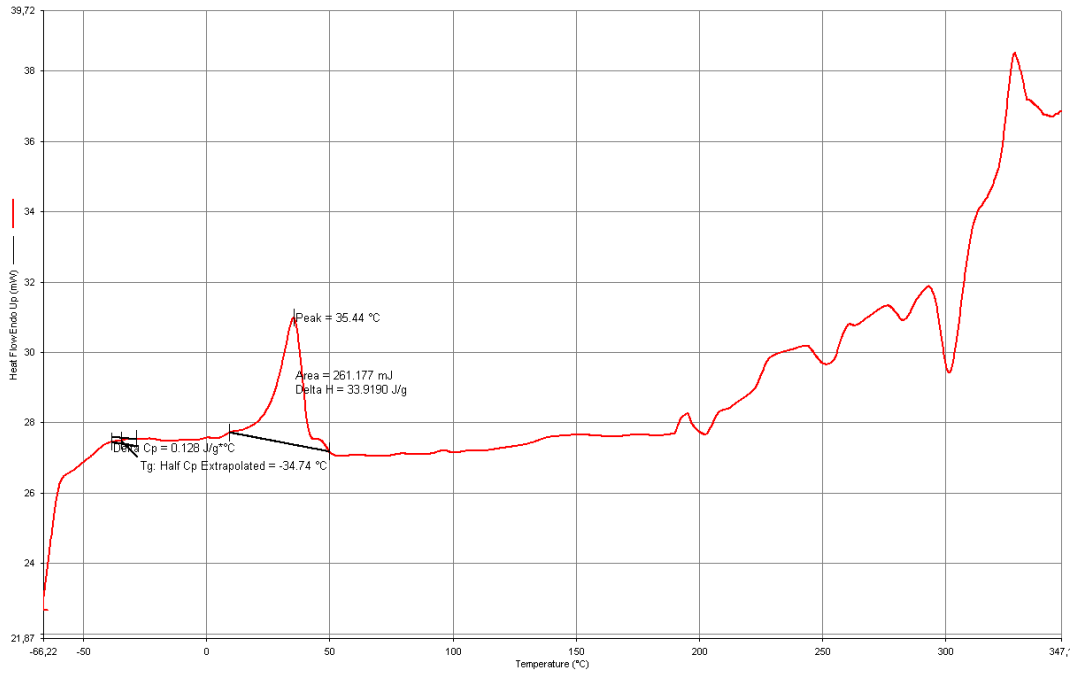


Şekil A.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

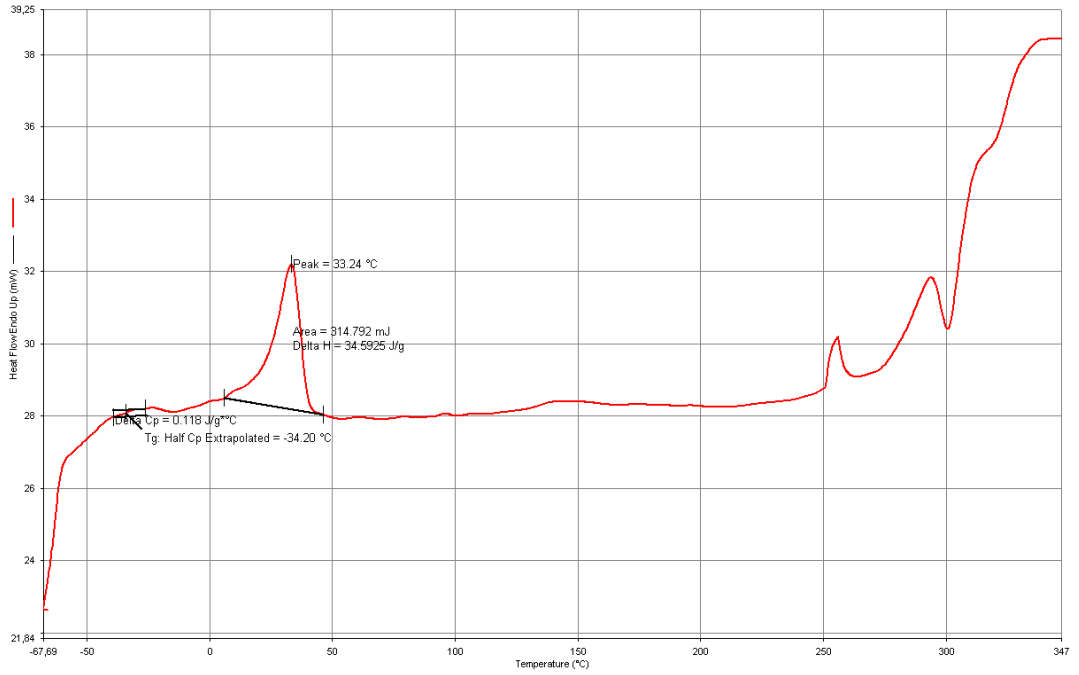


Şekil A.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.

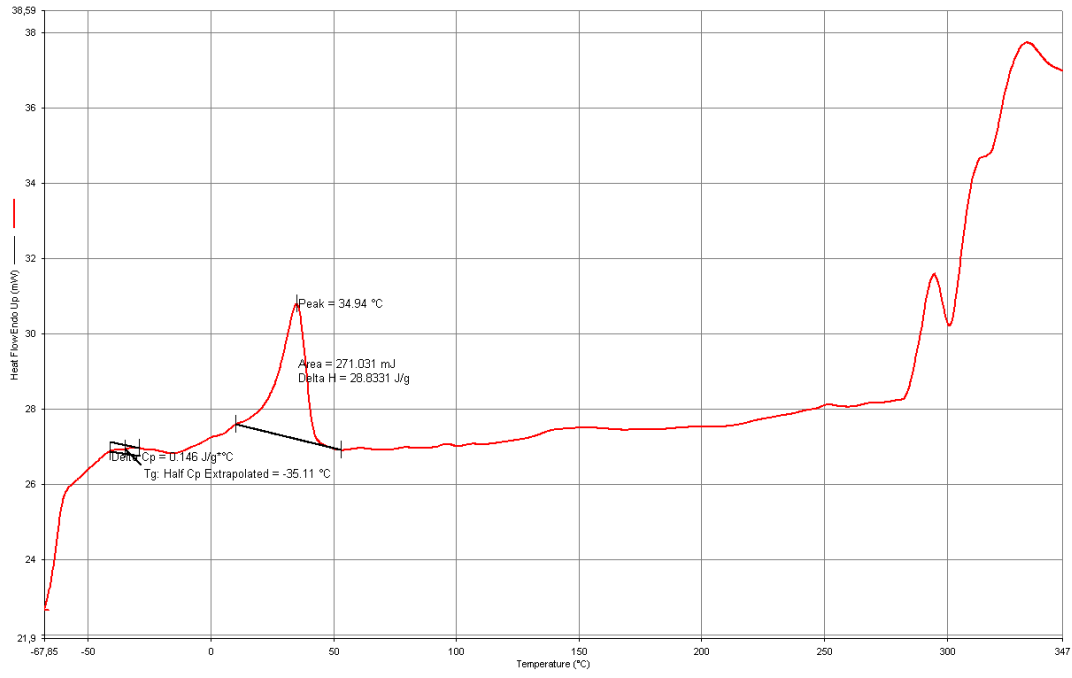
EK B



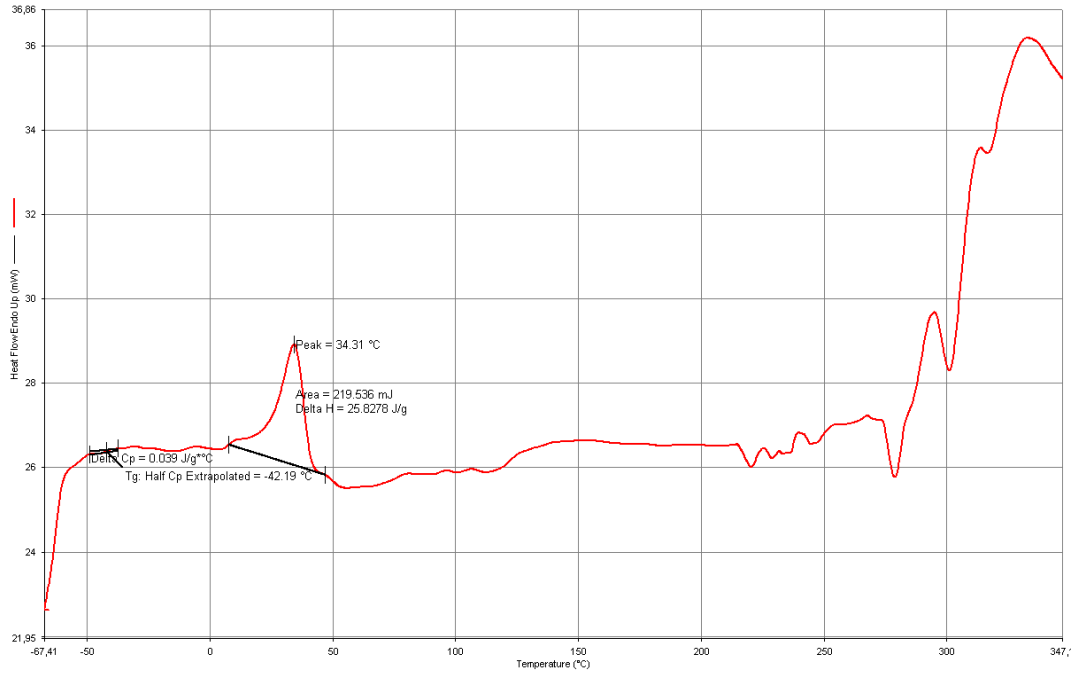
Şekil B.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



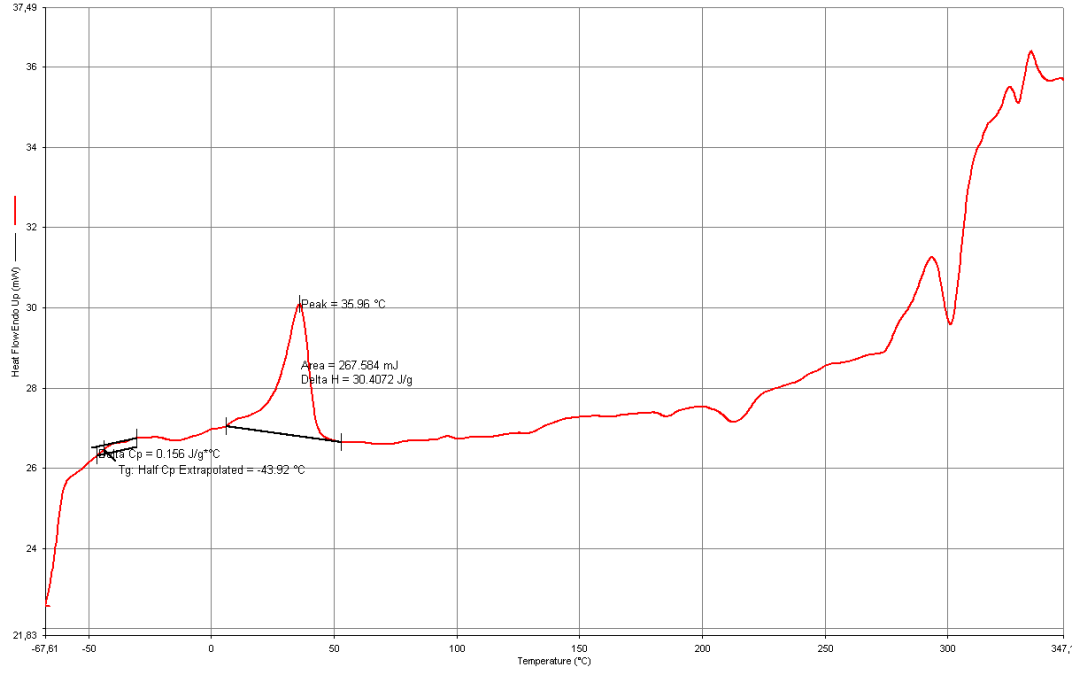
Şekil B.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



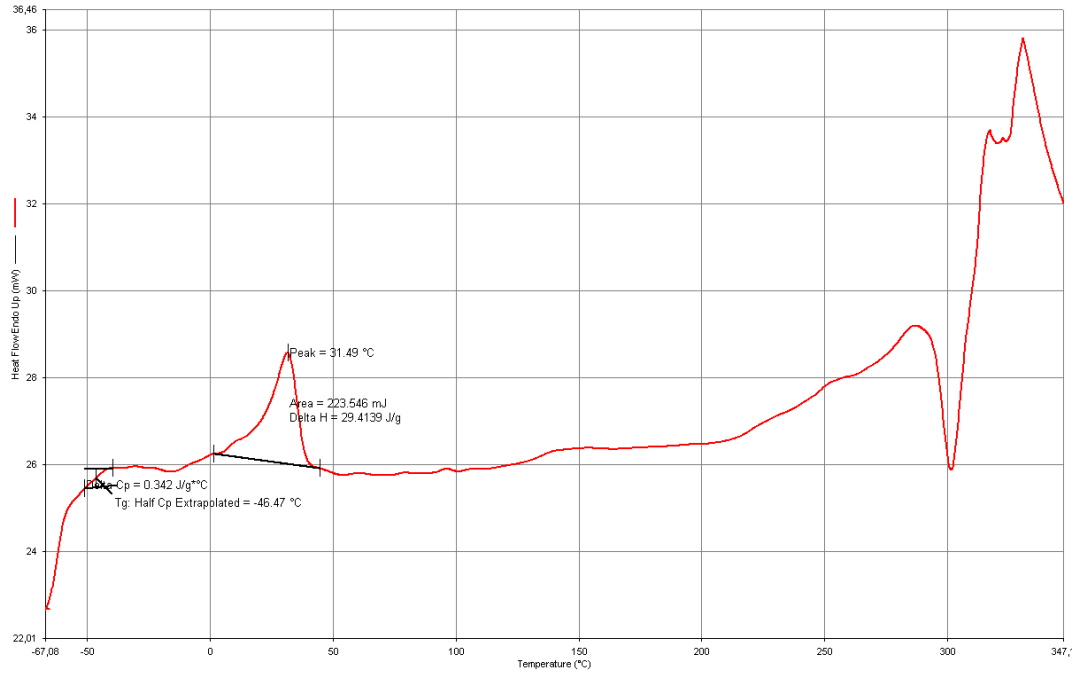
Şekil B.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.



Şekil B.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

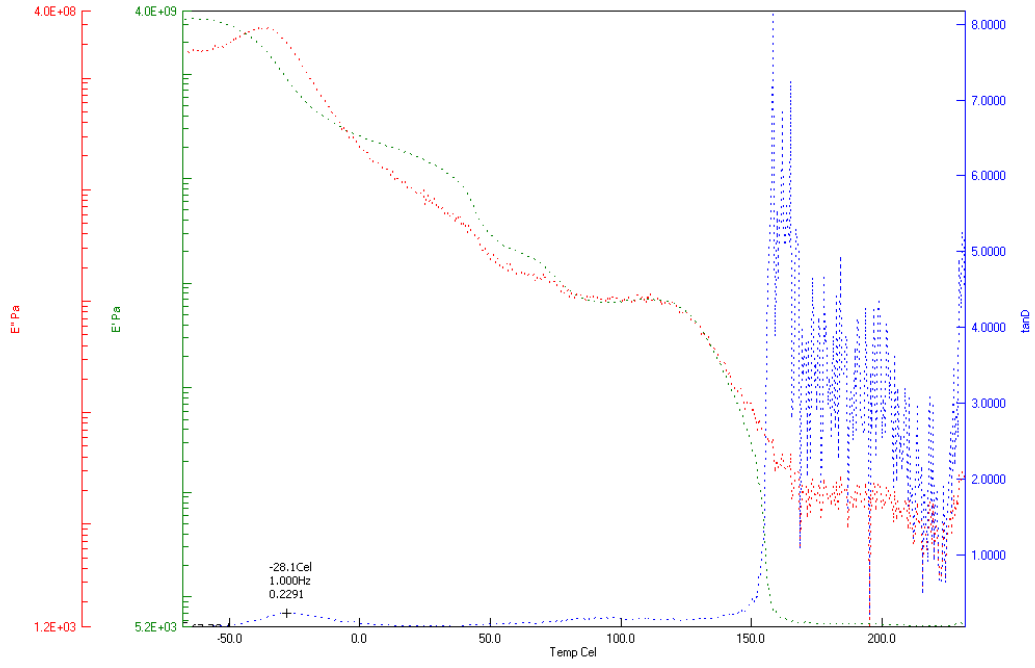


Şekil B.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

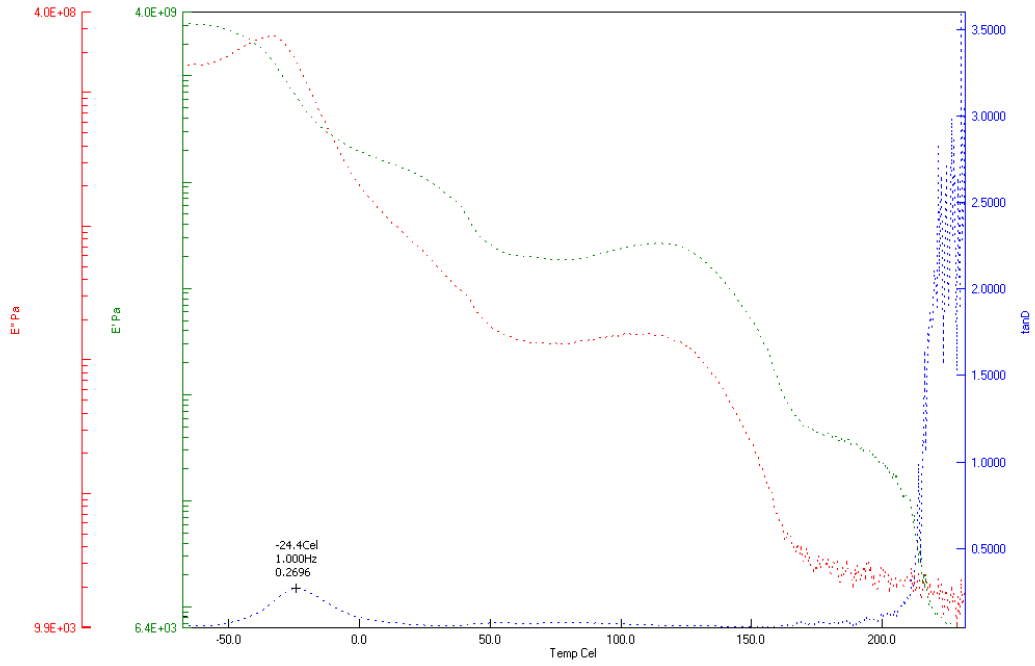


Şekil B.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin DSC grafiği.

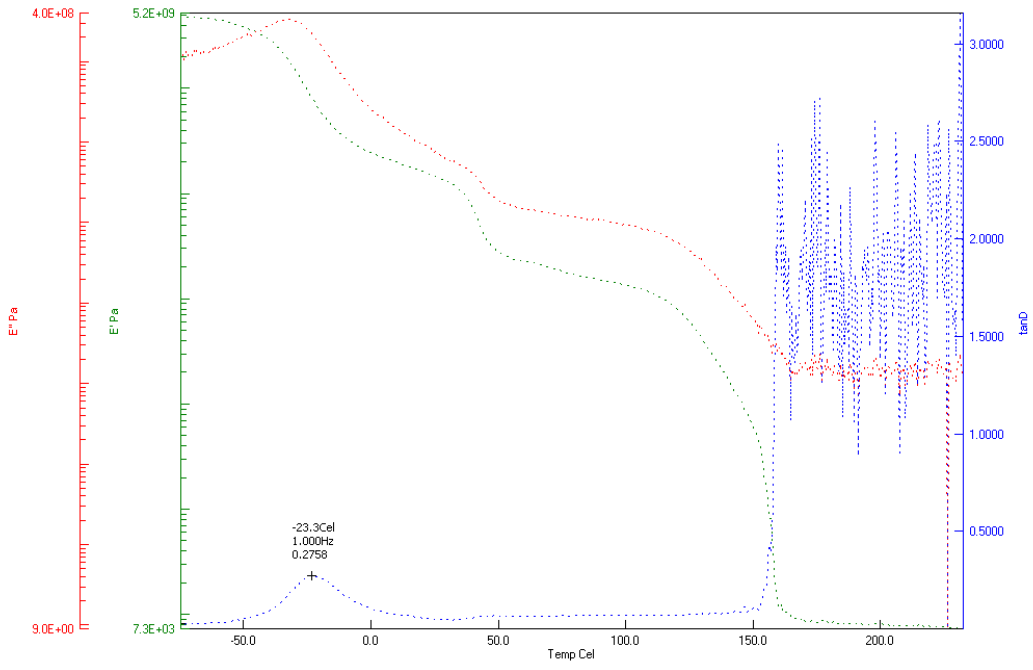
EK C



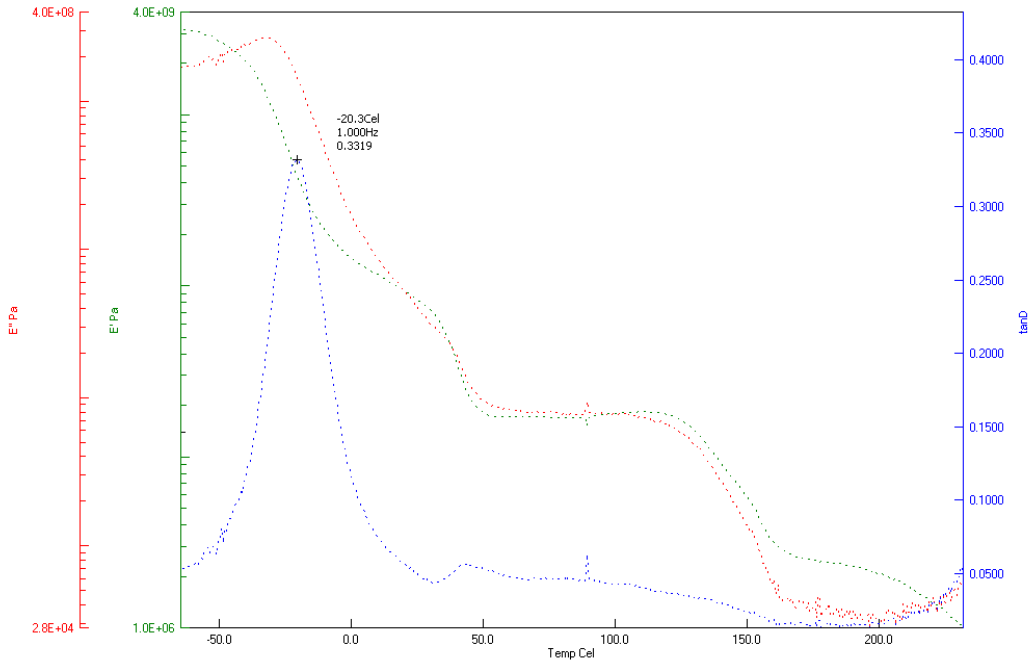
Şekil C.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



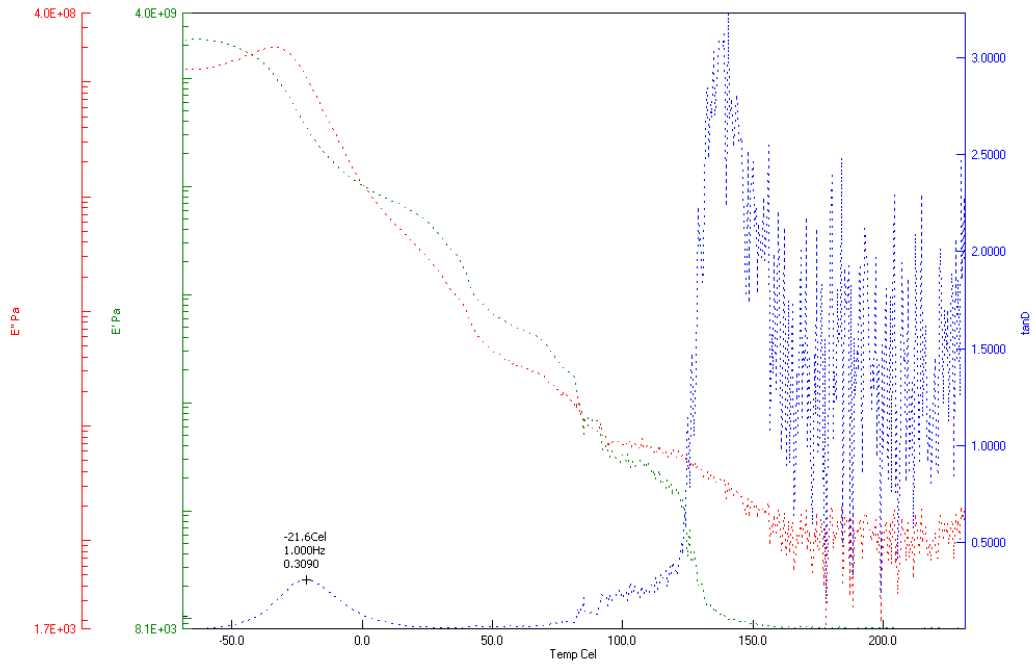
Şekil C.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



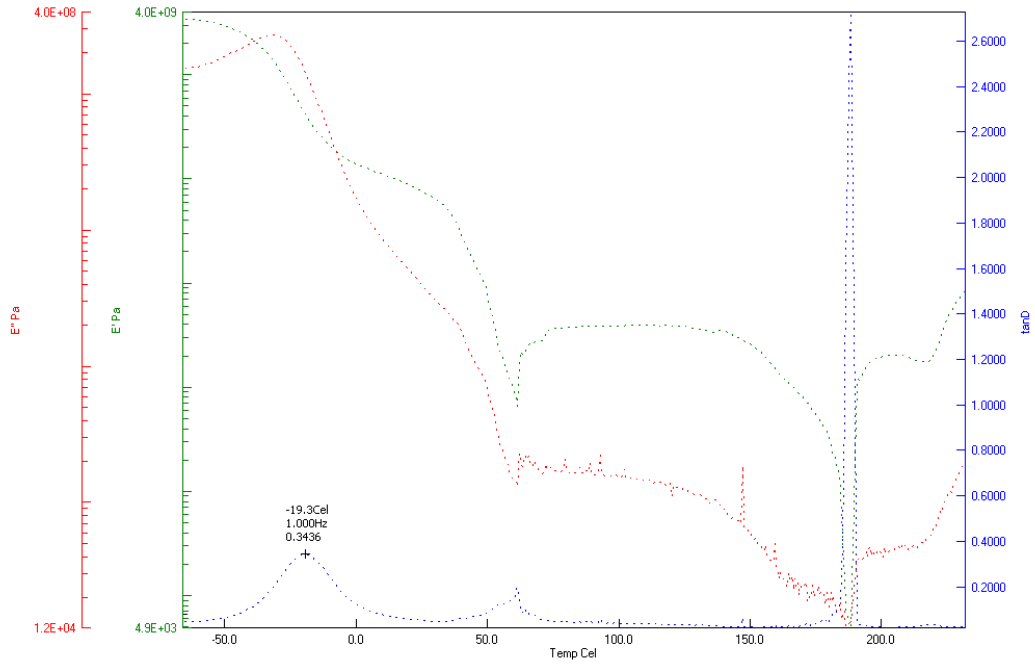
Şekil C.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.



Şekil C.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

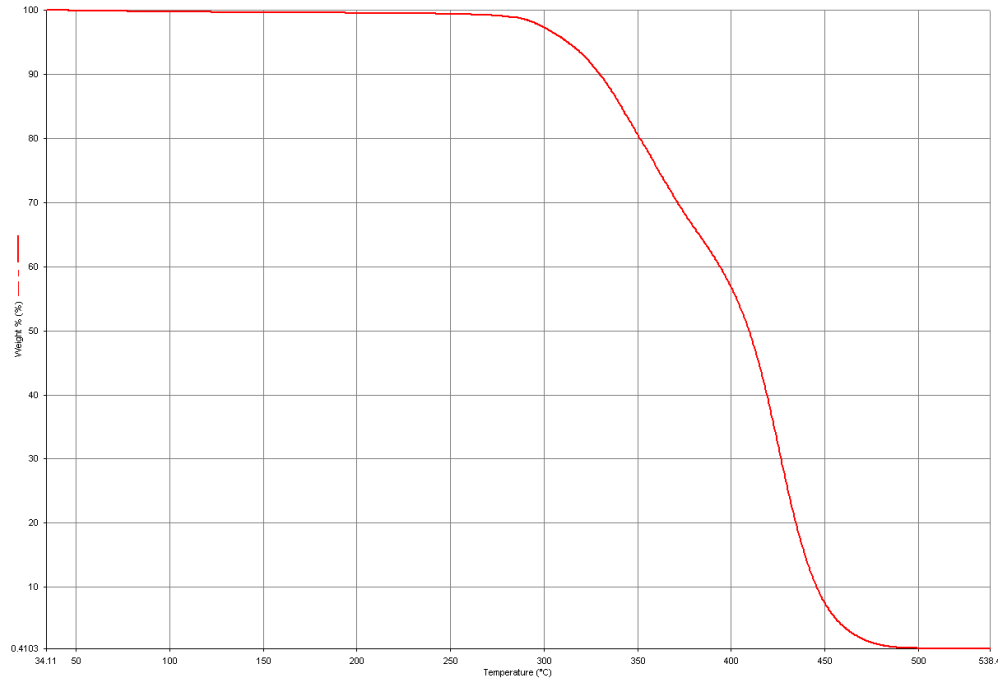


Şekil C.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

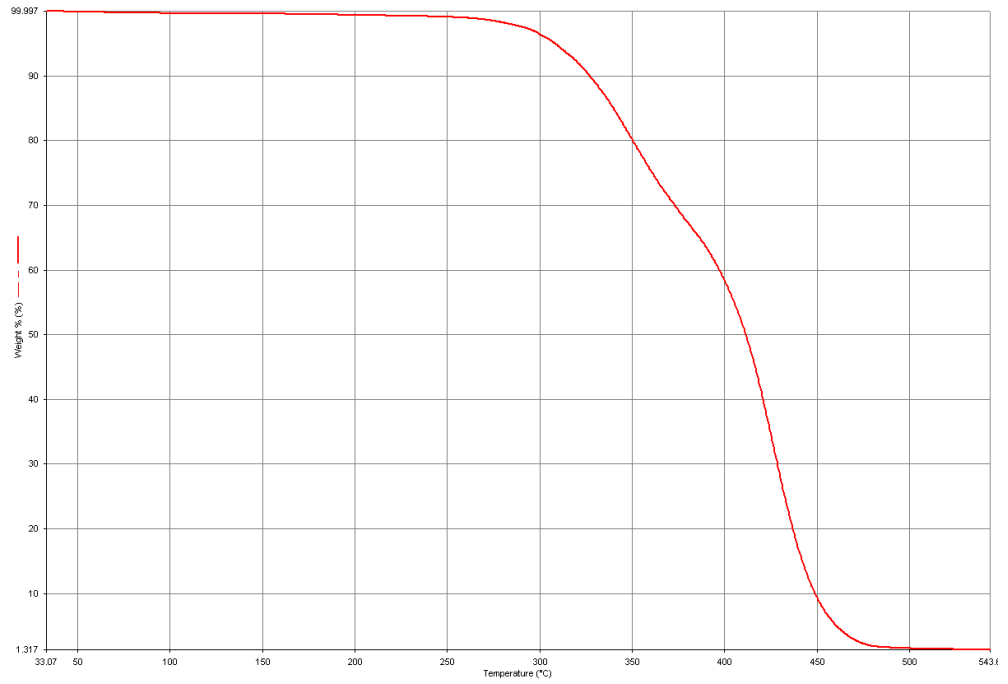


Şekil C.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin DMA grafiği.

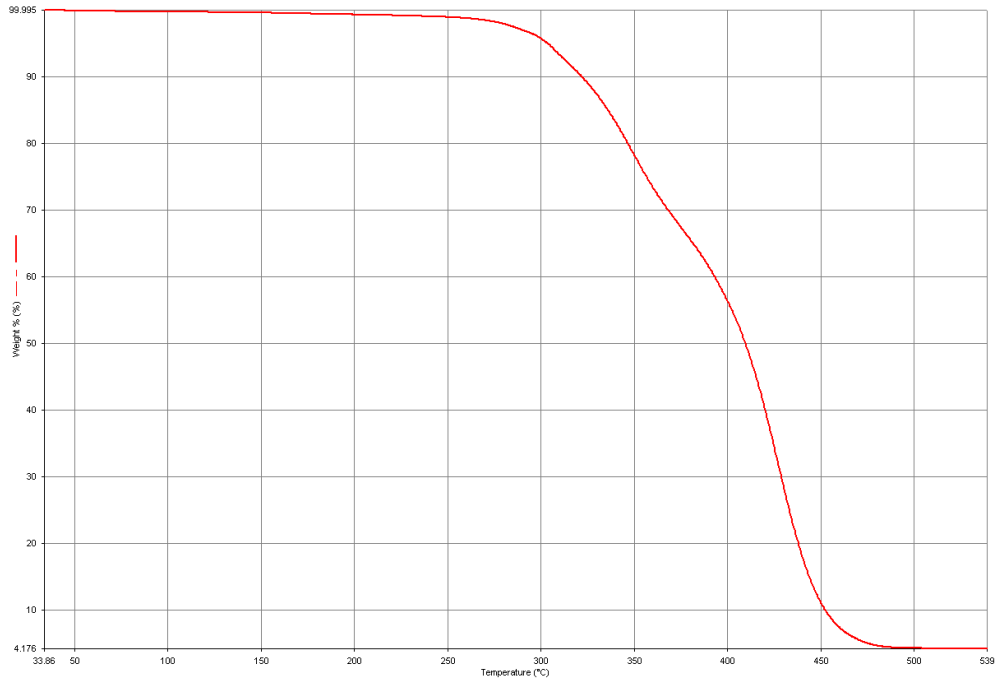
EK D



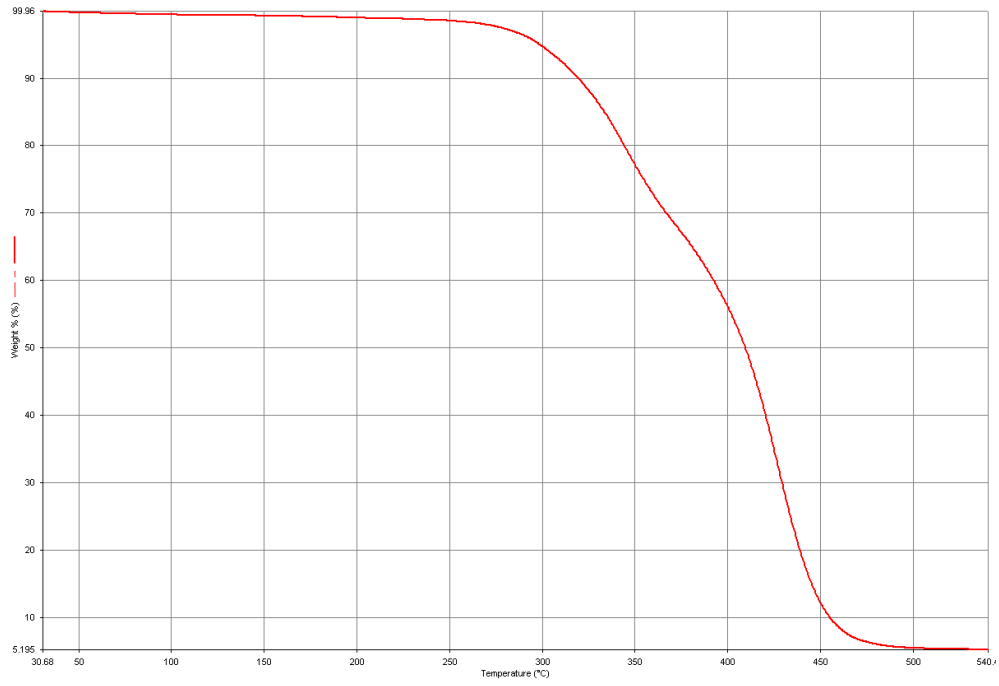
Şekil D.1 : PU-3000-0 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



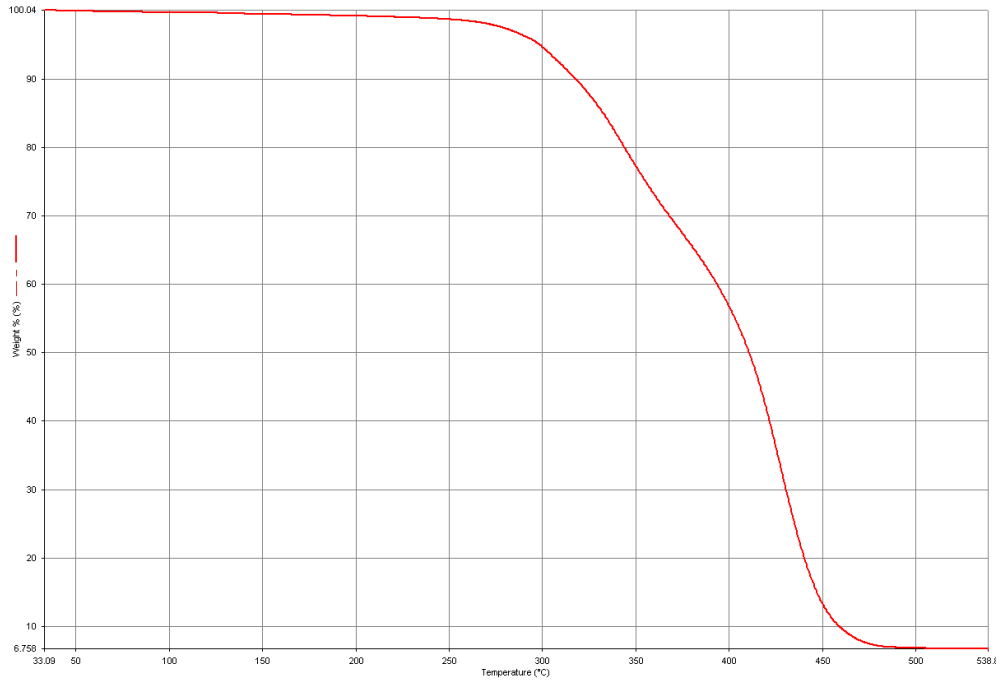
Şekil D.2 : PU-3000-1 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



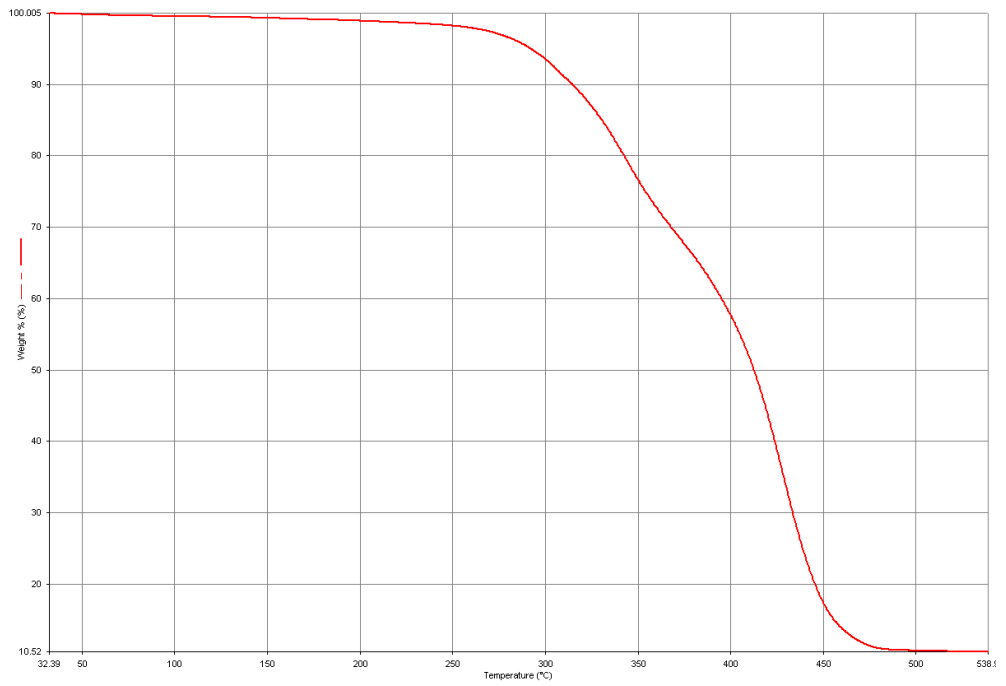
Şekil D.3 : PU-3000-3 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



Şekil D.4 : PU-3000-5 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



Şekil D.5 : PU-3000-7 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.



Şekil D.6 : PU-3000-10 kodlu poliüretan filmin TGA grafiği.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Berna ÖZTÜRK
Doğum Yeri ve Tarihi : Bulgaristan – 11.11.1990
E-Posta : ozturkber@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Öztürk, B., Atakül, H., Güner, F. S., 2015. Synthesis and Characterization of Shape Memory Polyurethane Gel Containing Magnetite Microparticles. *European Polymer Congress*, June 21-26, Dresden, Germany.