

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOSERAMİK VE ORGANİK MALZEMEESASLI ŞEKİL
HATIRLAMALI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mürüvet KALAY
(112114109)**

**Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Katıhal Fiziği**

Danışman: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

TEMMUZ-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOSERAMİK VE ORGANİK MALZEMEESASLI ŞEKİL
HATIRLAMALI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mürüvet KALAY
(112114109)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 9 Temmuz 2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 24 Temmuz 2014

Tez danışmanı: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü.)

Doç. Dr. Ali YEŞİL (F.Ü.)

TEMMUZ-2014

Sevgili yeğenim Miraç'a,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde destek ve ilgisini esirgemeyen, değerli bilgileri ile yol gösteren, bilgi birikimi, ahlakı ve insani yönüyle lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana ışık tutan, her alanda tecrübelerine başvurduğum, yanında çalışmaktan gurur ve onur duyduğum değerli hocam Sayın Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Gülşen KALAY'a, babam Hulusi KALAY'a ve tüm aileme teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım, Doç. Dr. Mehmet ÇAVAŞ'a, Arş. Gör. Cihat AYDIN ve eşi Dr. Handan AYDIN'a,

Çalışmalarım boyunca emekleri geçen, Mesut YALÇIN ve Yusuf ORMAN, Denizhan ÖZMEN'e,

Aynı ortamı paylaştığımız değerli çalışma arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar imkanısı sağlayan Kimya bölümü öğretim elemanlarına, öğrencilerine, emeği geçen tüm arkadaşlarıma,

Varlığıyla hayatıma anlam katan sevgili yeğenim Miraç'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi FF:11.13 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Mürüvet KALAY
ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR	XIII
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL HATIRLAMALI POLİMERLER.....	3
2.1.Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Avantajları	4
2.2. Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Yapısı ve Mekanizması.....	5
2.3. SMP'lerin Sınıflandırılması	9
2.4. Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Temel Çalışmaları.....	11
2.4.1.Şekil-Hatırlama Anahtarları	12
2.4.1.1. Faz Seviyesi	12
2.5. SMP Nanokompozitleri.....	12
2.6. Metal ve Metaloksit/SMP Kompozitleri	13
3. BİYOMALZEMELER.....	15
3.1. Biyomalzemelerin Özellikleri	17
3.2. Polimerik Biyomalzemeler.....	18
3.3. Biyouyumluluk.....	19
3.3.1. Biyouyumluluğu Belirleyen Bazı Malzeme Özellikleri.....	21
4. BİYOSERAMİKLER	22
4.1. Oksit Seramikleri	22
4.1.1. Alümina.....	22
4.1.2. Zirkonya	23
4.2. Cam ve Cam-Seramikler	23
4.3. Kalsiyum-Fosfat Seramikleri	23
5. HİDROKSİPATİT (HAP).....	25
5.1. Saf Hidroksiapatit Seramikler	28
5.2. Kompozit Halindeki Hidroksiapatitler	28

5.3. Hidroksiapatit Hazırlama Yöntemleri	29
5.3.1. Sol-jel metoduyla HAP kaplama üretimi	30
5.4. Kemik Dokusu ve Hidroksiapatitin Kemik Dokusundaki Durumu	31
5.4.1. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu.....	32
6. METAL OKSİT YARIİLETKENLER	33
6.1. TiO ₂ (Titanyum Oksit)	34
6.2. ZnO (Çinko Oksit)	35
7. MATERYAL VE METOD	37
7.1. Deneysel İşlemler.....	37
8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	96
9. KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	113

ÖZET

Bu tezde, hidroksiapatit (HAP), titanyum oksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) metal oksit yarıiletken malzemeler katkılı polivinil alkol (PVA) şekil hatırlamalı mazlemeleri hazırlandı. Titanyum oksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) metal oksit yarıiletkenler sol-jel ve hidrotermal metodları ile üretildi. Hazırlanan şekil hatırlamalı malzemelerin yapısal özellikleri Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımı X-ışını (EDX) spektroskopisi ve UV-görünür bölge spektroskopisi teknikleriyle analiz edildi. Şekil hatırlamalı malzemelerin geri dönüşüm oran özellikleri belirlendi. HAP katkılı PVA numuneleri en iyi geri dönüşüm özelliği sergiledi. Elde edilen sonuçlar, PVA polimerinin şekil hatırlama özelliklerinin HAP biyomalzeme ve TiO_2 , ZnO nano malzemeler kullanılarak geliştirebileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler:Hidroksiapatit, biyomateryaller, biyoseramikler, şekil hatırlamalı polimerler, sol-jel metodu

SUMMARY

PRODUCTION OF BIOSERAMIC AND ORGANIC MATERIAL BASED ON SHAPE MEMORY MATERIALS

In this thesis, the hydroxyapatite (HAP), titanium oxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) metal oxide semiconductor materials doped polyvinyl alcohol (PVA) shape memory materials were prepared. The titanium oxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) metal oxide semiconductors were prepared by sol gel and hydrothermal methods. The structural properties of the prepared shape memory materials were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and UV-visible spectroscopy techniques. The recovery rate properties of the shape memory materials were determined. The HAP doped PVA samples exhibited the best recovery property. The obtained results indicate that shape memory properties of the PVA polymer can be improved using HAP biomaterial and TiO_2 , ZnO nanomaterials.

Keywords: Hydroxyapatite, biomaterials, bioceramics, shape memory polymers, sol-gel method

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Şekil hafızalı polimerlerin geri dönüştürme şekli (SMP'den yapılmış çiçeğin yüksek sıcaklıkta yaprakları açılır) [25].....	4
Şekil 2.2. Farklı sistemler için çapraz bağlı Lendlein ve Ota tarafından geliştirilen termal kaynaklı şekil hafıza etkisinin moleküler modelleri [40].	6
Şekil 2.3. Süpramoleküler anahtarları ile SMP'lerin iki türünü içeren SME'leri için moleküler modelleri [44,45].	7
Şekil 2.4. Isıl olmayan (atermal) Işığa ve suya duyarlı SME'lerin moleküler modeli [28,46].	8
Şekil 2.5. Şekil hatırlamalı polimerlerin genel yapısı [25]	9
Şekil 2.6. Yapı, uyarıcı ve şekil hafıza fonksiyonu esas alınarak SMP'lerdeki entegre içgörü [40].	11
Şekil 5.1. Hidroksiapatit kristal yapısı [90].(37 °C'de sentetik vücut sıvısı SBF içinde sentezlenen kalsiyum hap tozlarının kristal yapısı (hegzagonal, $P6_{3/m}$, $a=9.4125$ $c=6.8765$ °Å).....	26
Şekil 5.2. Kemik dokusu ve hidroksiapatitin yapısı a) Kemik b) HAP [104]	32
Şekil 7.1. Sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit üretiminin şematik gösterimi	38
Şekil 7.2. ZnO tozlarının hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 7.3. TiO ₂ tozlarının hazırlanma sürecinin şematik gösterimi	40
Şekil 7.5. PVA/HAP, PVA/ZnO, PVA/TiO ₂ kompozitlerinin hazırlanma sürecindeki aşamaların şematik gösterimi	42
Şekil 7.6. Saf HAP numunesinin a) 30000X büyütme oranı b) 50000X büyütme oranı c) 100000X büyütme oranı d) 150000X büyütme oranı ile SEM görüntüleri	46
Şekil 7.7. HAP numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu.....	47
Şekil 7.8. PVA numunesinin yüzey yapısını gösteren 20000X, 30000X ve 50000X büyütme oranlarıyla SEM görüntüleri.....	48
Şekil 7.9. Katkısız PVA numunesinin 30000X büyütme oranında alınan EDX spektrumu	49
Şekil 7.10. %1 HAP katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarıyla SEM görüntüleri.....	50
Şekil 7.11. %1 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX analizi	51

Şekil 7.12. %5 HAP katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	52
Şekil 7.13. %5 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	53
Şekil 7.14. %10 HAP katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	54
Şekil 7.15. %10 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	55
Şekil 7.16. %1 ZnO katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	56
Şekil 7.17. %1 ZnO katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	57
Şekil 7.18. %5 ZnO katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	58
Şekil 7.19. %5 ZnO katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	59
Şekil 7.20. %10 ZnO katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	60
Şekil 7.21. %10 ZnO katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	61
Şekil 7.22. %1 TiO ₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 7.23. %1 TiO ₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	63
Şekil 7.24. %5 TiO ₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	64
Şekil 7.25. %5 TiO ₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	65
Şekil 7.26. %10 TiO ₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	66
Şekil 7.27. %10 TiO ₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu	67
Şekil 7.28. PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	69

Şekil 7.29. %1 HAP katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	69
Şekil 7.30. %5 HAP katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	70
Şekil 7.31. %10 HAP numunesine ait FTIR spektrumu sonucu.....	70
Şekil 7.32. %1 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	71
Şekil 7.33. %5 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	71
Şekil 7.34. %10 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu	72
Şekil 7.35. %1 TiO ₂ katkılı PVA numunesinin FTIR spektrumu sonucu	72
Şekil 7.36. %5 TiO ₂ katkılı PVA numuneleri için FTIR spektrumu sonucu.....	73
Şekil 7.37. %10 TiO ₂ katkılı PVA numunesinin FTIR spektrumu sonucu	73
Şekil 7.38. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 HAP katkılı PVA numunelerinin absorbans-dalgaboyu spektrumları	74
Şekil 7.39. Katkısız PVA ve %1,%5,%10 HAP katkılı numunelerin transmittans- dalgaboyu spektrumları	75
Şekil 7.40. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 HAP katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları	75
Şekil 7.41. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin absorbans-dalga boyu spektrumları.....	76
Şekil 7.42. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin transmittans-dalgaboyu spektrumları	76
Şekil 7.43. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları	77
Şekil 7.44. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO ₂ katkılı PVA numunelerinin absorbans-dalgaboyu spektrumları.....	77
Şekil 7.45. PVA ve %1, %5, %10 TiO ₂ katkılı PVA numunelerinin transmittans- dalgaboyu spektrumları	78
Şekil 7.46. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO ₂ katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları	78
Şekil 7.47. 5 °C/dk ısıtma hızı ile katkısız PVA numunesinin DSC eğrisi.....	79
Şekil 7.48. 5 °C/dk ısıtma hızı ile %1 HAP katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi... 80	
Şekil 7.49. 5°C/dk ısıtma hızı ile %5 HAP katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi..... 80	
Şekil 7.51. 5°C/dk ısıtma hızı ile %1 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi 82	
Şekil 7.52. 5°C/dk ısıtma hızı ile %5 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi 82	
Şekil 7.53. 5°C/dk ısıtma hızı ile %10 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi ... 83	

- Şekil 7.54.** 5°C/dk ıstma hızı ile %1 TiO₂katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi..... 84
- Şekil 7.55.** 5°C/dk ıstma hızı ile %5 TiO₂katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi..... 84
- Şekil 7.56.** 5°C/dk ıstma hızı ile %10 TiO₂ katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi ... 85
- Şekil 7.57.** Saf PVA numunesinin şekil hatırlama testi a) numunenin ilk şekli b) 130 °C’de 5.dk c) 130 °C’de deforme şekli d) -5 °C’de 5 dk. sonraki hali e) 150 °C’de 1. s f) 150 °C’de 10. s g) 150 °C’de 20. s h) 150 °C’de 30. s i) 150 °C’de 40. s j) 150 °C’de 50. s k) 150 °C’de 60.dk l) 150 °C’de 70. s m) 150 °C’de 80. s n)150 °C’de o) 150 °C’de 90. s p) 150 °C’de 100. s r) 150 °C’de 120. s s) 150 °C’de 150. s t) 150 °C’de 180. s u) 150 °C’de 3. dk. (son şekli) 86
- Şekil 7.58.** %1 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hafıza testi a) 130 ° C’deki 1.dakika b) 130 °C’de deforme hali c) 150 °C’de 10.s d) 150 °C’de 20. s e) 150 °C’de 30.s f) 150 °C’de 40.s g) 150 °C’de 50. s h) 150 °C’de 60. s i) 150 °C’de 90. s j) 150 °C’de 120. s k) 150 °C’de 150. s l) numunenin oda sıcaklığındaki en son hali 87
- Şekil 7.59.** %5 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) %5 HAP numunesinin ilk şekli b) 130 °C’deki deforme hali c) -5 °C’de 5 dk sonraki hali d) 150°C’de1. s e)150 °C’de 10.s f) 150 °C’de 20. s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. s i)150°C’de 60. s j) 150 °C’de 120. s k) 150 °C’de 150. s m) 25°C’deki son hali 87
- Şekil 7.60.** %10 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) numunenin ilk şekli b) 130 °C’de 1. s c) 130 ° C’de deforme şekli d) 150 °C’de 1. s e) 150 ° C’de 10. s f) 150 °C’de 20. s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. s i) 150 ° C’de 50.s j) 150 °C’de 60. s k) 150 °C’de 90. s m) 25 ° C’de numunenin son şekli 88
- Şeki 7.61.** %1 ZnO katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C’de 1. s b) 130 °C’de deforme hali (-5 °C’de 5 dk bekletildi) c) 150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 10. s e) 150 °C’de 20. s f) 150 °C’de 30. s g) 150 °C’de 40. s h) 150 ° C’de 50. s i) 150 °C’de 60. s j) 150 ° C’de 90. s k) 150 °C’de 120. s m) 150 °C’de 150. s (en son hali) 89
- Şekil 7.62.** %5 ZnO katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a)130 °C’de 1. s b) 130 ° C’de deforme hali (-5 °C’de 5 dk bekletildi) c)150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 10. s e) 150 °C’de 20. s f) 150 °C’de 30. s g) 150 °C’de 40. s h)

150 °C'de 50. s i) 150 °C'de 60. s k) 150 °C'de 90. s m)
150 °C'de 120. s 89

Şekil 7.63. %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) numunenin ilk şekli b) 130 °C'de deforme hali (-5 °C'de 5 dk bekletildi) c) 150 °C'de 1. s d) 150 °C'de 10. s e) 150 °C'de 20. s f) 150 °C'de 30. s g) 150 °C'de 40. s h) 150 °C'de 50. s i) 150 °C'de 60. s j) 150 °C'de 70. s k) 150 °C'de 80. s l) 150 °C'de 90. s m) 150 °C'de 1.5 dk. n) 150 °C'de 2. dk p) 150 °C'de 2,5 dk. 90

Şekil 7.64. %1 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C'de 5.dk b) 130 °C'de deforme hali (-5 °C'de 5 dk bekletildi) c) 150 °C'de 1. s d) 150 °C'de 20. s e) 150 °C'de 30.s f) 150 °C'de 40. s g) 150 °C'de 50. s h) 150 °C'de 60. s i) 150 °C'de 70. s j) 150 °C'de 80. s k) 150 °C'de 90. s l) 150 °C'de 120. s (son şekli) 91

Şekil 7.65. %5 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C'de 1. s b) 130 °C'de deforme hali (-5 °C'de 5 dk bekletildi) c) 150 °C'de 1. s d) 150 °C'de 5. s e) 150 °C'de 10. s f) 150 °C'de 20. s g) 150 °C'de 30. s h) 150 °C'de 40. s i) 150 °C'de 50. s j) 150 °C'de 60. s k) 150 °C'de 90. s l) 150 °C'de 120. s 91

Şekil 7.66. %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a)130 °C'de 1. s b) 130 °C'de deforme hali (-5 °C'de 5 dk bekletildi) c)150 °C'de 1. s d) 150 °C'de 15. s e) 150 °C'de 20. s f) 150 °C'de 25.s g) 150 °C'de 30. s h)150 °C'de 40. s i) 150 °C'de 50. s j) 150 °C'de 60. s k) 150 °C'de 90. s l) 150 °C'de 120. s 92

Şekil 7.67. Katkısız PVA ve %1, %5 ve %10 HAP katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm oranı-zaman eğrileri 93

Şekil 7.68. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm oranı-zaman eğrileri 94

Şekil 7.69. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm-zaman eğrileri..... 94

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Ev sahibi ortamı etkileyebilecek malzemenin sahip olduğu karakteristik değişkenler [78].	15
Tablo 3.2. Yaygın Olarak Kullanılan Biyomalzemeler ve Uygulama Alanları	17
Tablo 3.3. Biyomalzemelerin Özellikleri [80,81].	18
Tablo 5.1. HAP nın mekanik özellikleri [75].	26
Tablo 7.1. HAP katkılı PVA numunelerin kimyasal bileşimleri.	41
Tablo 7.2. TiO ₂ katkılı PVA numunelerin kimyasal bileşimleri	41
Tablo 7.3. ZnO katkılı PVA numunelerin kimyasal bileşimleri	41
Tablo 7.5. Şekil 7.9’de gösterilen EDX spektrum sonuçları	49
Tablo 7.6. Şekil 7.11’da verilen EDX spektrum sonucu	51
Tablo 7.7. Şekil 7.13 ‘de verilen EDX spektrum sonucu	53
Tablo 7.8. Şekil 7.15’de verilen EDX spektrum sonucu	55
Tablo 7.9. Şekil 5.17’te verilen EDX spektrum sonucu	57
Tablo 7.10. Şekil 7.19 ‘de verilen EDX spektrum sonuçları	59
Tablo 7.11. Şekil 7.21’da verilen EDX spektrum sonuçları	61
Tablo 7.12. 7.23’de verilen EDX spektrum sonuçları	63
Tablo 7.13. Şekil 7.25’te gösterilen EDX spektrum sonuçları	65
Tablo 7.14. Şekil 7.27’te gösterilen EDX spektrum sonuçları	67

KISALTMALAR

T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Kristal erime sıcaklığı
T_i	: İzotropik sıcaklık
T_{trans}	: Geçiş sıcaklığı
SMPs	: Şekil hatırlamalı polimerler
HAP	: Hidroksiapatit
PVA	: Polivinil alkol
SMA_s	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
SMM_s	: Şekil hatırlamalı materyaller
SME	: Şekil hatırlama etkisi
PE	: Polietilen
PU	: Poliüretan
EVA	: Etilen vinil asetat
PLA	: Polilaktid
TPI	: Trans-poliizopropan
Cd-PEG	: Siklodekstrin-polietilen glikol
ATMET	: Dien metatez polimerizasyonu
ROMP	: Açık halka polimerizasyonu
TCP	: Trikalsiyum fosfat
LC	: Sıvı kristal
IPN	: Geişmeli polimer ağı
SiC	: Silikon karbid
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	:Elektron enerji dağılım X-ışını
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
UW	: Görünür bölge ışını
ITO	: İndiyum tin oksit
WO₃	: Tungsten oksit

1. GİRİŞ

Şekil hatırlamalı materyaller uyarılara karşı duyarlı (uyarı-cevap) materyaller olup son yıllarda ilgi çeken özellikleri ve potansiyel uygulamaları bakımından bu malzemelere her geçen gün ilgi gittikçe artmaktadır. NiTi alaşımları gibi şekil hatırlama özellikleri gösteren metal alaşımları farklı alanlarda özellikle biyomedikal uygulamalarında kullanılmaktadır [1]. Ancak, metal alaşımların mekanik özellikleri sınırlı bir aralık içinde ayarlanabilir ve geri dönüşüm özellikleri sınırlıdır. Şekil hatırlamalı polimerler (SMPs), akıllı polimerlerin yeni bir türünü oluşturmaktadır. Şekil hatırlamalı polimerler sıcaklık, iyonik kuvvet, pH, elektromagnetizma, çözücü bileşikleri vb. gibi dış koşullardaki değişikliklere cevap verebilmektedirler [2-6].

Belli bir sıcaklık aralığı içinde deforme olmuş durumdaki bir elastomer (esnek madde) stabilize edilebilirse, materyal şekil hatırlama işlevi sergileyecektir. Sıcaklık değişikliği ile uyarılmış bir şekil değiştirme, bir ısının neden olduğu hafıza etkisi şeklinde adlandırılmaktadır. Şekil hatırlamalı polimerlerin mekanizması şu şekilde tanımlanabilir: Polimer T_{trans} (anahtarlama geçiş sıcaklığı)'nın üstündeki sıcaklıkta laboratuvar sıcaklığına kadar soğumasını takiben deformasyondan sonra geçici şeklini koruyabilir ve $T_{değişim}$ sıcaklığının üzerindeki ısıtma işlemi tekrarlandıktan sonra orjinal haline geri döner [3]. $T_{değişim}$ sıcaklığı ya bir cam geçiş sıcaklığı ya da polimerin erime sıcaklığı olabilir.

Charlesby 1950'lerde polietilenin ($C_{2n}H_{4n+2}$) bellek özelliklerini keşfetmişti [7]. Şekil hatırlamalı polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri, kolay kullanılabilirliği, biyoyumluluğu gibi özellikleri nedeniyle birçok alanda özellikle minimal invaziv cerrahide hızla geliştirilmiştir [8-11]. Şekil hatırlamalı polimerler gelecekte birçok teknolojik alanda ümit vericidir [4,12-14]. Şekil hatırlamalı polimerlerin kullanımının diğer bir yararı, geri dönüşümlü özelliklerinin olmasıdır [15,16]. Kemiklere destek için iskele cihazlar ve doku onarımı için geri dönüşümlü şekil hatırlamalı polimer uygulanabilmektedir [17].

Hidroksiapatit, kemiğin temel bileşeni olup doğal kemik ve dişle aynı elementer kimyasal bileşime, sert doku ile yüksek çekmeye sahip, kırılğan ve düşük dayanım özeliğine sahip bir maddedir [18]. Vücut sıvısı normal fizyolojik koşullar altında hidroksiapatit ile aşırı doygunudur. Bu nedenle hidroksiapatitin üretimi ve çözülmesi; kemik, böbrek taşı gibi tıbbi alanlarda önemli bir yer edinmektedir. Hidroksiapatit mükemmel bir biy uyumluluğa sahip olup yapısal ve kimyasal olarak az çözünen

kalsiyum fosfat tuzları ailesindedir. Bir biyomalzemenin vücut tarafından kabul edilebilirliği biyouyumluluk anlamına gelir. Yüksek biyouyumluluğu, kemik iletkenliği nedenleriyle biyomedikal malzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahip olduğu bilinmektedir. Son yıllarda ise fiziksel, kimyasal, yüksek yüzey etkileşim özellikleri ve biyouyumluluğuyla ilaç taşıyıcı ve ilaç taşınım sistemleri kullanımına ilişkin birçok çalışma yapılmış olup bu çalışmalar devam etmektedir. Hidroksiapatitler kullanım amacına göre farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olarak üretilebilirler. Örneğin implant malzemelerin geliştirilmesinde gereken en önemli özellik mekanik dayanımdır. Dolayısıyla üretilen biyoseramiklerin dayanımı gerçek kemik dokusuna yakın olmalı, statik ve dinamik yüklere karşı yüksek yorulma direnci göstermelidir. Özellikle canlı bünyede korozif etkilere karşı dayanıklı olmalı ve yüksek kırılma direnci göstermelidir. Kemik implant malzemesi olarak kullanılacak hidroksiapatit yoğun yapıya sahip olacak şekilde üretilmelidir. Yüksek gözenekli yapıdaki hidroksiapatitin ise az dayanıklı olmasına rağmen yüksek doku uyumluluğu, yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kontrollü ilaç salımında kullanımı tercih edilmektedir [19,20].

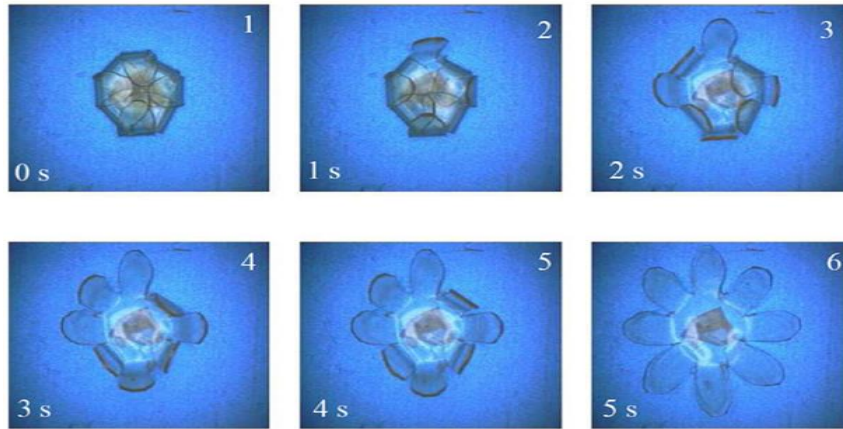
Bu yüksek lisans tez çalışmasında; biyoseramik malzemeler, hidroksiapatitin yapısı, özellikleri ve üretim yöntemleri, bu üretim yöntemleri içerisinde de yaygın olarak kullanılan sol-jel yöntemi, ayrıca yapısal özellikleri hakkında temel bilgiler verilmiştir. İkinci kısmında ise her biri üç farklı kimyasal bileşime sahip olan HAP, ZnO ve TiO₂ katkılı PVA esaslı yeni biyoseramik malzemelerin sol-jel yöntemi ile üretim şartlarına ve saf PVA numunesine kıyasla ne tür değişikliklere uğradıklarının araştırılması sürecinin detaylı olarak verilmesine çalışılmıştır. Tezin son kısmında; üretilen tüm numunelerin yapılarının, optiksel ve kimyasal özelliklerinin ve mikro yapılarının, katkı maddesine ve katkı maddesinin bileşimdeki molar oranına göre nasıl bir değişim sergilediği hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

Bu tezin amacı ise; vücutta kullanılabilecek biyomalzeme esaslı plastik şekil hatırlamalı malzeme üretmek, üretilen plastiklerin şekil hatırlama özelliklerini farklı nanomalzemelerle geliştirmektir.

2. ŞEKİL HATIRLAMALI POLİMERLER

Akıllı materyaller, çevre ve/veya kendi durumlarını hissedebilir, bir karar verebilir ve daha sonra önceden belirlenmiş bir amaca göre kendi işlevlerini değiştirebilir materyaller olarak tanımlanmaktadır [21]. Akıllı materyaller tarafından sağlanan bu tür akıllı işlevler, akıllı sistemlerden ya da tesislerden(olanak) farklıdır. Çünkü onların geri bildirim sisteminin karmaşık duyu-tepki yapısı güvenilir değildir. Bunun yerine, sıcaklık, optik dalga boyu, emilmiş (absorblanmış) gaz molekülleri ve pH değerleri gibi kendi çevre ortamlarındaki değişiklikler için, kendi özünde duyarlı olabilirler. Şekil hatırlamalı alaşımlar (SMAs), şekil hatırlamalı seramikler ve şekil hatırlamalı polimerler (SMPs) de dahil olmak üzere şekil hatırlamalı materyaller (SMs) akıllı malzemelerin en önemli dallarından biridir ve son birkaç yıl içerisinde hızla gelişmektedir [22-24]. Şekil hatırlamalı materyaller, bir dış uyarıcıya maruz kalması üzerine, geçici deformasyon şeklinden kendi orijinal şeklini kendiliğinden geri kazanması sırasında, kalıcı şekil için belleğe ve bir ya da birçok sayıda geçici şekiller için programlanma yeteneğine sahiptir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi SMP’den yapılmış kapalı bir çiçek (geçici şekli) daha düşük bir sıcaklıkta sabit olup ve sıcaklığı geçiş sıcaklığının üzerinde yükseltince, açık bir çiçek (orijinal şekli) için kapalı durumundan kurtulduğu görülmektedir.

Geçtiğimiz son on yıl boyunca SMP’ler akademi ve endüstrideki araştırma konusunda çok büyük ilgi uyandırmıştır [26-39]. Fonksiyonel tekstil, akıllı tüketici ürünleri, aktif uçak donanımları, adaptif biyomedikal cihazlar ve interaktif elektronik cihazlar gibi potansiyel kullanımı için bazı uygulamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Şekil hatırlamalı polimerlerin geri dönüştürme şekli (SMP'den yapılmış çiçeğin yüksek sıcaklıkta yaprakları açılır) [25].

2.1.Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Avantajları

Şekil hatırlama terimi ilk kez 1941 yılında Vernon tarafından ileri sürülmüştür. Ancak, çapraz bağlı polietilen (PE), ısıyla büzülebilir filmler ve tüpler yapmak için kullanılana kadar şekil hatırlamalı polimerlerin önemi 1960'lara kadar fark edilmedi [40]. Şekil hatırlamalı polimerlerigeliştirmek içindaha fazla çaba1980'lerin sonlarında başlamış ve 1990'larda hızlananbu çalışmalar sadece son 5-10yılıda önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Şekil hatırlamalı polimerlerin hızlı gelişmesi ve geniş araştırmalarıyla, şekil hatırlamalı alaşımlarla karşılaştırıldığında şekil hatırlamalı polimerlerin özelliklerinin daha fazla olduğu göze çarpmaktadır. Bu özellikler ise;

- 1) Bunlar farklı harici uyaranlar ve tetikleyiciler kullanabilmekte: Isıtmanın yanında aşırı duyarlı materyallerde birlikte varolabilen şekil geri dönüşüm tetikleyicisi için ışık, manyetik alan, kimyasal ve elektrik gibi birçok alternatif yol kullanılmaktadır.
- 2) Bunlar son derece esnek bir programlama gösterirler: Programlama tek ve çoklu adım süreçleri aracılığıyla farklı uyaranlarla yapılabilmektedir.
- 3) Bunların yapısal tasarımlarının geniş bir yelpazesi vardır: Şekil hatırlamalı polimerlerin çeşitli türleri için ağ noktası ve anahtar tasarımları için çok fazla yaklaşım vardır. Buna ek olarak farklı polimerler ve yabancı materyaller farklı şekil hatırlama etkisi oluşturmak için kullanılmaktadır.
- 4) Bunlar ayarlanabilir özelliklere sahiptirler: Çok kolay bir şekilde düzenlenebilen ve ayarlanmış doğru kompozitler için, karıştırma ve sentezleme metodları kullanılabilirler.
- 5) İnsan duyu/dokuları ve geridönüşüm tepkileri için çok uygundur: Şekil hatırlamalı polimerler, tıbbi, biyolojik ve konfeksiyon entegre cihazlar için son derece eşsiz fırsatlar sunan, vücudumuzla arayüz(interfaz) için yüksek derecede biyouyumlu, geridönüşümlü ve rahat cihazlar yapmak için birçok seçenek sağlayan ve çok yumuşak materyal olan polimerlerden yapılmaktadırlar.

- 6) Çok hafif olabilirler ve büyük hacimli (köpük) olup yer işgal edebilirler: Bu özellikler havacılık için cihazlar, hava kuvvetleri ürünleri ve uçak parçaları gibi uygulamalar için büyük önem arz etmektedirler.

Örneğin dağıtılabılır şekil hatırlamalı polimer cihazları hafifliği nedeniyle şekil hatırlamalı alaşımların da üzerinde NASA, ABD Hava Kuvvetleri Araştırma Laboratuvarı tarafından tercih edilmektedir [41]. Diğer örneklerle karşılaştırıldığında bu uygulama sürekli ve kontrollü geri kazanım süreci gerektirir. Çünkü aşırı hızlı geri kazanım (dönüşüm) uzayda uydu titreşimi ve hasara neden olabilmektedir.

Şekil hatırlamalı polimerler, sadece kontrol edilebilir bozunma oranı ile değil aynı zamanda ilaç taşıyıcıları olarak biyouyumlu ve hatta geri dönüşümlü olabilmekte ve bu şekilde çok yönlüdürler. Belirtildiği gibi hemen hemen tüm polimerler doğal olarak termokemo-duyarlı şekil hatırlama özelliğine sahip polimerlerdir. Bu nedenle bu geleneksel şekil hatırlama özelliği olan polimerler (örneğin, poliüretan ve polistiren) içinde sınırlı değildir. Şu anda biyomedikal mühendisliği alanında kullanılan polimerler içinde de şekil hatırlama etkisi sağlamak mümkün olabilmektedir [40].

Örneğin, etilen-vinil-asetat (EVA), yumuşak ve esnek olan vinil asetat ve etilenin bir kopolimeridir. Bu yavaş yavaş zamanla içinde dolu bir ilacı bırakmak için biyomedikal mühendislik uygulamalarında ideal bir malzemedir. Polilaktid (PLA), şu anda biyomedikal uygulamalarında son zamanlarda en çok kullanılan geri dönüşümlü polimerlerden biridir. EVA ve PLA her ikisi de mükemmel şekil hatırlama etkisine sahip olabilmektedirler. İmplantlar içinde (örneğin, ameliyat dikiş ipliği ve stent gibi) geridönüşümlü şekil hatırlamalı polimer uygulamalarının kaldırılması için ikinci operasyon ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır [42].

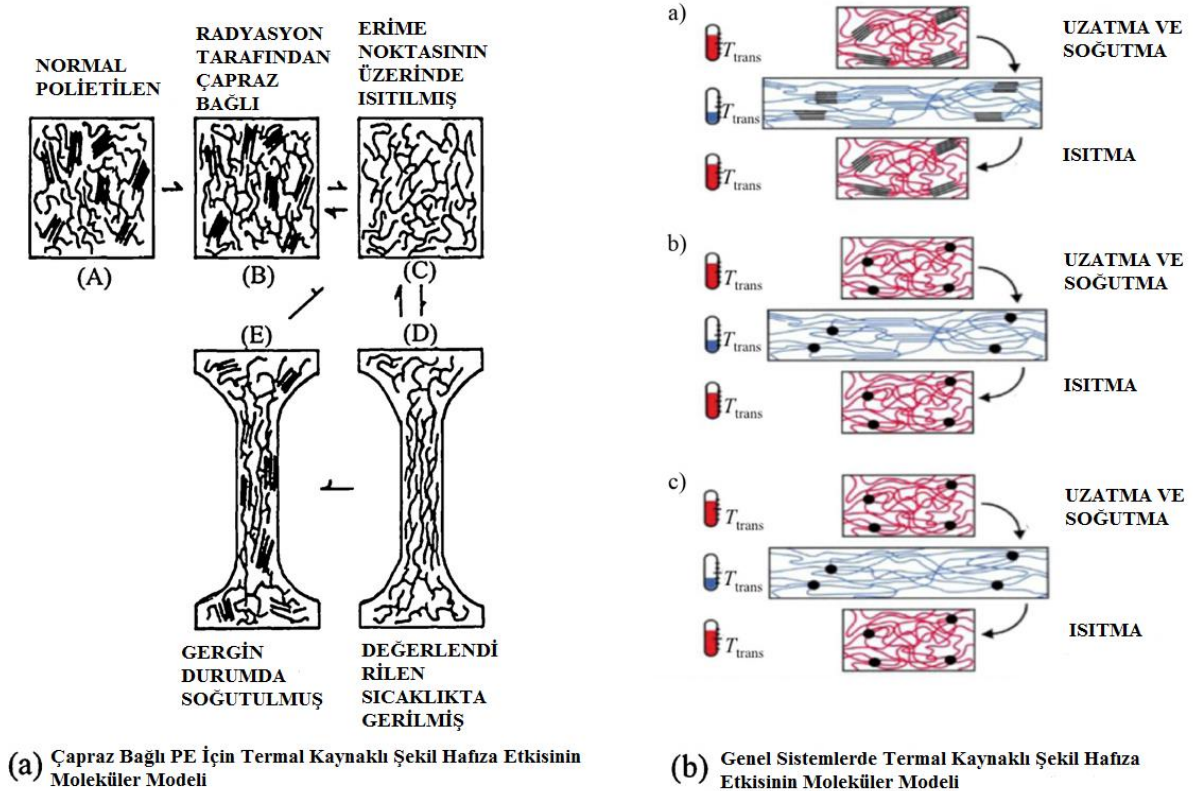
2.2. Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Yapısı ve Mekanizması

Şekil hafıza davranışı molekül yapısı ve morfolojik olarak önemli ölçüde farklı olan çeşitli polimer sistemlerinden yararlanılabilir ve kanıtlanabilir. Ortak geleneksel şekil hatırlamalı polimer sistemleri çapraz bağlı polietilen (PE) ve PE/nylon6 aşırı kopolimerlerini, trans-poliizopropen (TPI), çapraz bağlanmış etilen-vinil-asetat kopolimerini, stiren bazlı polimerleri içerir, akrilat bazlı polimerler, polinorbone, çapraz bağlanmış polycycloctene,

epoksi esaslı polimerler, tiyo-ene esaslı polimerler, parçalara ayrılmış poliüretan (PU), ve parçalara ayrılmış poliüretan iyonmerlerini içerir [40].

Ek olarak, 3-hidroksialkonoat (PHA)'lar, dodekandioik asit veya sebasik asit monomerlerinden oluşan kopolimerler ve safra asidi bazlı polyesterler gibi yeni bazı polimerler şekil hatırlama etkisini sergilemek için geliştirilmiştir. Ancak onların şekil hatırlama ve mekanik özellikleri istenilen ölçüde değildir ve daha fazla optimizasyon gerektirir [40].

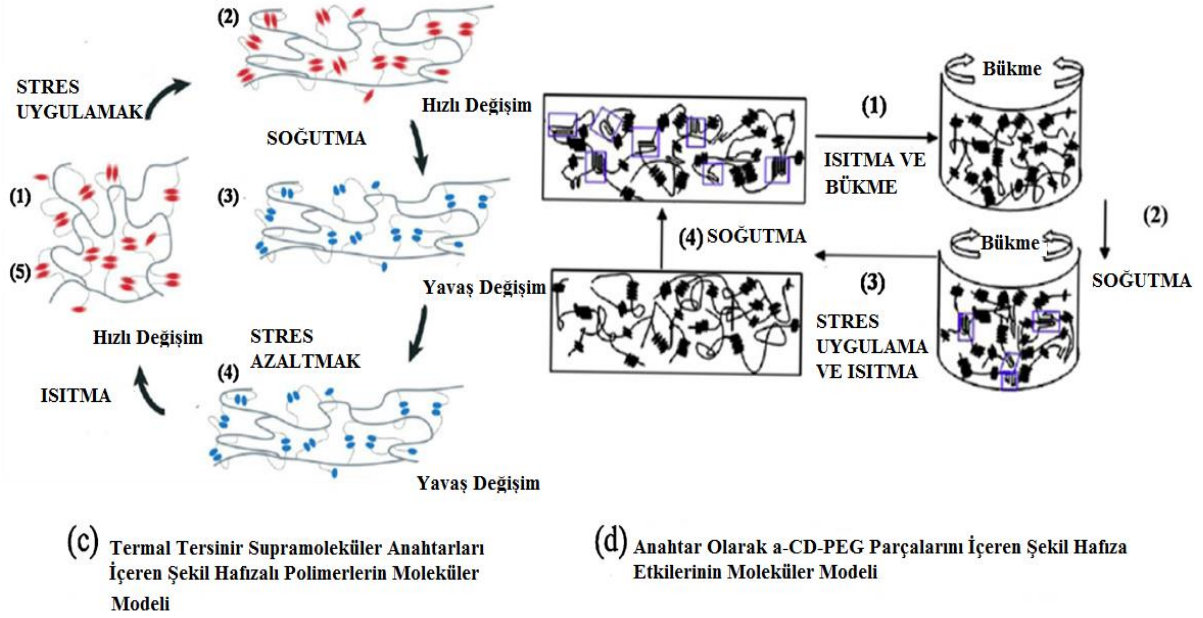
Yapıları ve programlama modellerinin çeşitli türleri şekil hatırlamalı polimerlerin mekanizmasını göstermek için ileri sürülmektedir. Şekil 2.2'de termal duyarlı şekil hatırlamalı polimerler için geliştirilen temsilci modellerin ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 2.2. Farklı sistemler için çapraz bağlı Lendlein ve Ota tarafından geliştirilen termal kaynaklı şekil hafıza etkisinin moleküler modelleri [40].

Örneğin kimyasal olarak çapraz bağlı yarı kristal PE, bir kristal erime sıcaklığı (T_m) ile kristal faz şekli, kararlı kapasite şeklini sağlamak için bir anahtar birimi olarak kullanılmaktadır [40]. Kimyasal olarak çapraz bağlanmış bir PE ağı ısıtma üzerine deformasyondan sonra kalıcı şeklini “ezberler”. Daha sonra, ısıyla uyarılan kimyasal ya da

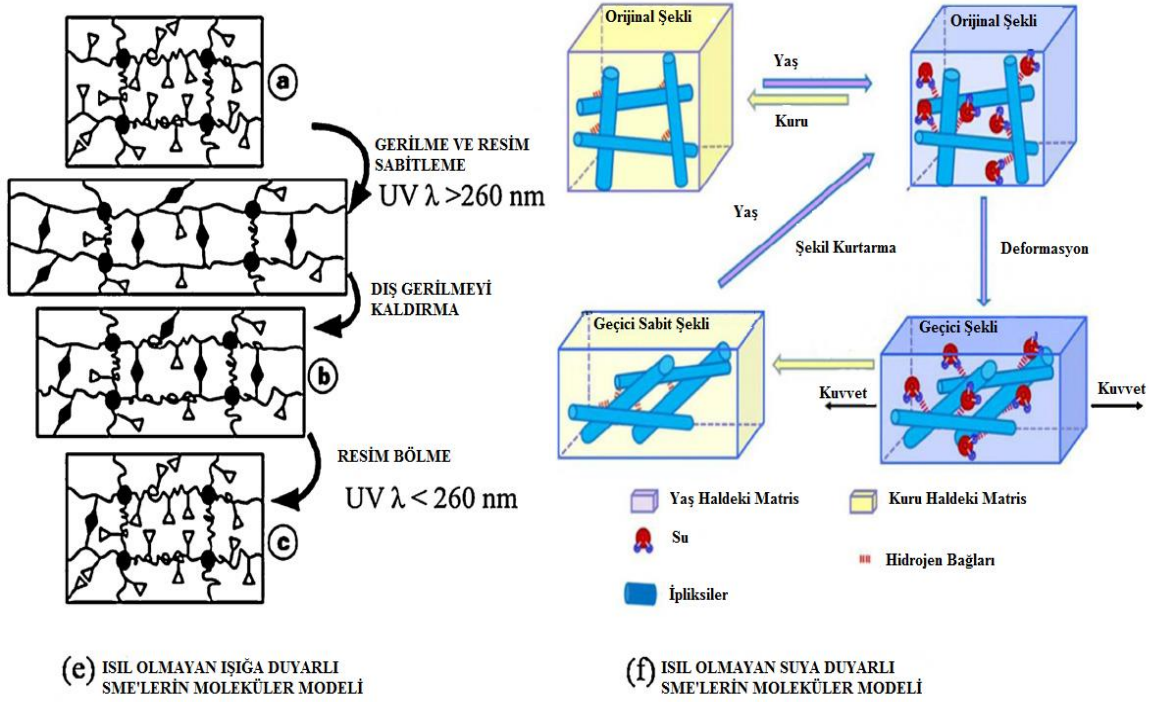
fiziksel olarak çapraz bağlanmış ve anahtar yarı kristal veya amorf yumuşak faz [43]'ten imal edilen SMP'lerin genel moleküler mekanizma ağ yapısı Şekil 2.2.b'de görülmektedir. Buna ek olarak, çok moleküllü sistem (süpramolekül) sıcaklık değişimi gibi çevresel durumlar için yanıt olma eğilimindedir. Kovalent olmayan etkileşimlerin kararsız olmasından dolayıdır ki süpramoleküler SMP'ler için elastik polimerik bir ağda termotersinir hidrojen bağlayıcı (H-bonding) yan gruplar (Şekil 2.3.c) ile ilgili yeni bir şekil hatırlama mekanizma modeli ortaya çıkmış ve başka bir süpramoleküler SMP sistemi siklodekstrin-polietilen glikol (CD-PEG); çıplak PEG kristalitleri tersinir faz olarak işlev yapmaktadır. Süpramoleküler SMP'lerin yerini tutan bu moleküler model Zhang ve arkadaşları tarafından 2008 yılında gösterilmiştir (Şekil 2.3.d)[44,45].



Şekil 2.3. Süpramoleküler anahtarları ile SMP'lerin iki türünü içeren SME'leri için moleküler modelleri [44,45].

Yukarıda sözü edilen SMP modellerinin tümü, önemli ölçüde ısıya duyarlı SMP'lerin kağıt üzerindeki konfigürasyonunu belirlemek için katkıda bulunur ve moleküler yapı tasarım çeşitlendirilmesi termal induksiyon dışındaki uyarıcı hassasiyetleri ile SMP'leri geliştirmek için fırsat sağlar. Şekil2.4'te gösterildiği gibi, sıcaklığa bağımlı(atermal) SMP'ler için iki tip yapı program modeli önerilmektedir. Işığa duyarlı SMP'lerin bir şekil hatırlama etkisi(SME) oluşturması için bir model tasarlanmıştır ki burada kromoforlar(absorbsiyon yapan grup=renkveren) kovalent bağlanmış çapraz bağlı polimer ağı üzerindedir. Işığa duyarlı şekil hatırlama etkileri kromofor molekülleri

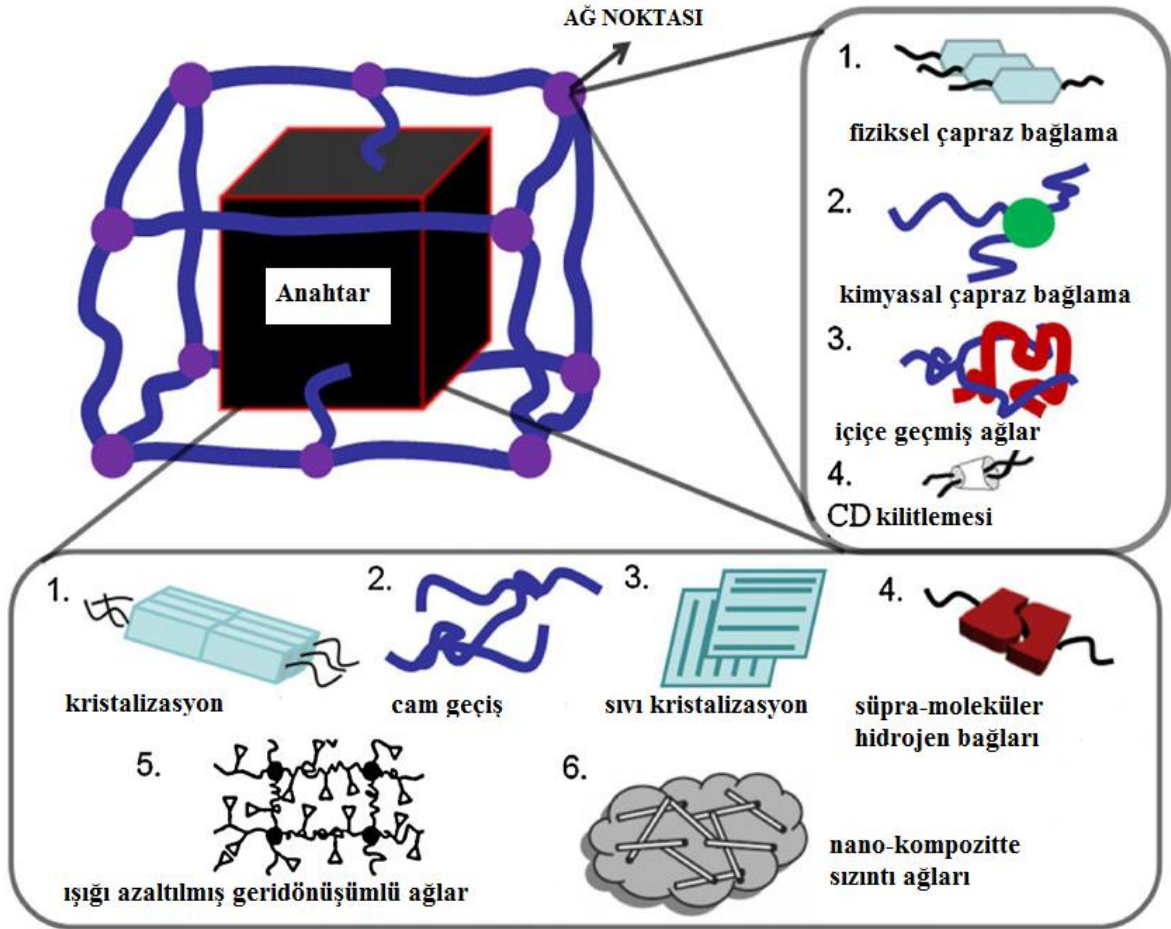
arasında örneğin; sinamik asit tipi molekülleri fototersinir (2+2) katkılı siklo reaksiyonları etkisiyle elde edilebilmektedir[28].Başka bir termal suya duyarlı SMP sistemi ise, bir elastomer matris içinde dağılmış bir nano bileşiği ihtiva eden nano-selüloz ipliklerinden hazırlanmış olup bir elastomer matris içinde geri dönüşümlü(tersinir) oluşumu ve nano-selüloz ipliklerini bir sızma ağının bozulması özellikleri eşi görülmemiş bir şekilde hızlı anahtarlama, suya duyarlı şekil hafıza etkisine (SME) sahiptir [46].



Şekil 2.4. Isıl olmayan (atermal) Işığa ve suya duyarlı SME'lerin moleküler modeli[28,46].

Hu ve Chen basit görünen fakat kapsamlı ve makul moleküler mekanizmaların gelişimine dayalı bir genel 3D SMP yapısı önermişlerdir (Şekil 2.5) [25]. Bu model SMP'lerin bazı türleri ile sınırlı olmamakla birlikte herhangi bir SMP polimerini tanımlayabilmektedir. Bu modelde, SMP'ler ağ noktaları ve anahtar birimlerinden oluşmaktadır. Ağ noktaları kalıcı şeklini belirler ve iç içe geçmesiyle kimyasal ya da fiziksel olarak çapraz bağlı ya da birbirine geçmiş süpramoleküler kompleks yapılıbilirler. SMP'lerde gerginlik(deformasyon) kurtarma(strain recovery) için itici güç polimer ağının entropik esnekliğidir. Benzer şekilde, anahtar birimi özel ve önceden belirlenmiş bir dış etkenin etkisi ile şekil sabitliği ve şekil kurtarma kontrolü için sorumludur. Şimdiye kadar, amorf, kristal ve LC fazlar, süpramoleküler maddeler, hafif geridönüşümlü bağlantı grupları ve yeni kullanılan sızıntı selüloz-ipliksi ağları SMP'lerde anahtar gibi görev

yapmaktadır. Bu sistemlerin tümünde, polimer ağlarından entropik elastik ve/veya kovalent bağ genellikle gerekmektedir.



Şekil 2.5. Şekil hatırlamalı polimerlerin genel yapısı [25]

2.3. SMP'lerin Sınıflandırılması




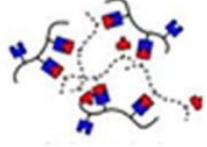

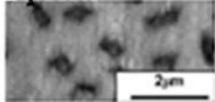






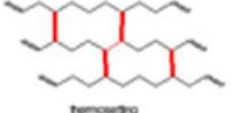

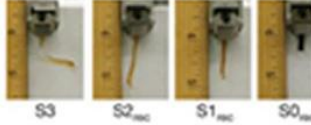


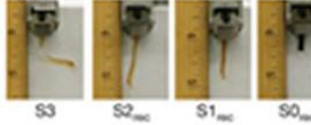

SMP'lerin sınıflandırılması geniş ölçüde tartışılmakta ve SMP'ler dış uyaranlara göre termal kaynaklı, ışık kaynaklı, elektro-aktif, su/nem/çözücü kaynaklı, pH duyarlı ve magnetik duyarlı olduğu belirtilmektedir. Ratna, Karger-Kocsis [32] ve Liu ve arkadaşları [9] ağ noktalarının niteliğine göre fiziksel olarak çapraz bağlanmış ve kimyasal olarak çapraz bağlanmış SMP'lere ayırmıştır. Hatta geri dönüşümlü SMP'ler şekil hatırlamalı polimerlerin özel bir türü olarak kabul edilmektedirler [32]. SMP'ler kendi anahtar türüne göre bir kristalin faz ile Tm-tipi SMP'ler ya da bir amorf fazı ile Tg-tipi SMP'lere ayrılmış ancak, Behl ve Lendlein şekil hatırlamalı ve şekil değiştiren polimerleri sınıflandırmak için aktif hareketli polimerler kullanılmıştır [47]. Bu sınıflandırmalar daima aynı şekilde kabul

edilmeyebilmektedirler. Çünkü onlar SMP'lerin prensiplerini sadece kısmen göstermektedirler.

Şekil 2.6'da polimerizasyon, yapı, uyaran ve şekil hatırlama işlevselliği ile SMP'lerin sınıflandırılmasına entegre bir bakış açısı sunmaktadır. SMP'lerin bileşim ve yapısı, blok/bölünmüş kopolimerler, kimyasal olarak çapraz bağlanmış polimerler, iç içe geçmiş ağlardan oluşan polimerler(IPN'ler) yarı-(IPN'ler) polimer karışımları, polimer kompozitleri[48-51] ve hatta süpramoleküler polimer ağları [44] kapsar. Bu durumda, hemen hemen tüm polimerizasyon yöntemleri; yoğunlaşma [53], serbest-radikal [44] ve fotokimyasal polimerizasyon [52], radyasyon tepkimesi [54], asiklik dien metatez polimerizasyonu (ATMET) [55] ve hatta açık halka polimerizasyonu(ROMP) [56] da dahil olmak üzere SMP'lerin sentezlenmesi için kullanılabilir. Şekil hatırlamalı poliüretanlar (SMPUs) ve etilen oksit-etilen tereftalat segmentli kopolimerleri genellikle yoğunlaşma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir [53]. Çapraz bağlanmış polietilen bir radyasyon reaksiyonu yoluyla hazırlanmakta ve bazı SMP materyalleri iki polimerin karıştırılması [40] veya örgüsüz yapı kompozitlerinin imal edilmesiyle hazırlanabilmektedir [57]. Çeşitli şekil hatırlama fonksiyonları, SME'ler ve diğer fonksiyonlar dahil olmak üzere SMP'lerin kimya/polimerizasyonu ve bileşimin kontrol edilmesi sayesinde elde edilebilir. SMP'lerin şekil hatırlama etkileri geleneksel tek yönlü, çift yönlü, üçlü ve hatta birden çok şekil hatırlama etkileri geliştirilmiştir. Buna ek olarak Behl ve arkadaşları tarafından tarif edildiği gibi [48], SMP'lerde çok işlevsellik (örneğin, geçirgen, optik, biyobozunur ve termal kromik özellikleri) elde edilebilmektedir. SME'leri elde etmek için, Joule ısıtma(ısıtıcı), ışık ya da nem gibi bir dış etken deformasyon sonrası gerginliği kurtarmayı tetiklemek için kullanılırken Joule ısıtma(ısıtıcı), elektrik kaynaklı[59,60], magnetik kaynaklı[61,62] ve IR ışık kaynaklı [63] ısıtma gibi doğrudan veya dolaylı ısıtma ile elde edilebilmektedir. Buna ek olarak SME'ler redoks tepkimeleri tarafından tetiklenebilmekte ve [64] bu nedenle, SMP'ler aşağıdaki dört gruba uyarıcıları tarafından katagorize edilebilmektedirler:

- 1) Termal kaynaklı(ısının neden olduğu);
- 2) Atermal su(molekül) duyarlı;
- 3) Atermal(sıcaklığa bağımlı) ışığa duyarlı;
- 4) Redoks duyarlı;

Olarak değerlendirilmektedir.

BİLEŞİM&YAPI	UYARICILAR	ŞEKİL HAFIZA FONKSİYONU
<p>BLOK-KOPOLİMER</p> 	<p>SICAKLIK</p> 	<p>BİR YÖNLÜ SME</p> 
<p>SÜPRAMOLEKÜLER POLİMER</p> 	<p>ELEKTRİK</p> 	
<p>KOMPOZİT POLİMERLER</p> 	<p>MAGNETİK</p> 	<p>İKİ YÖNLÜ SME</p> 
	<p>SUYA DUYARLI</p> 	
<p>IPN POLİMER/YARI-IPN</p> 	<p>İŞIK/RADYASYON</p> 	<p>ÜÇ YÖNLÜ SME</p> 
<p>ÇAPRAZ BAĞLI HOMOPOLİMER</p> 	<p>OKSİDASYON-REDÜKSİYON</p> 	<p>ÇOKLU ŞEKİL SME</p> 
	<p>1) TERMAL DUYARLI</p>	<p>İKİ YÖNLÜ SME</p> 
	<p>2) SUYA DUYARLI</p>	<p>ÜÇ YÖNLÜ SME</p> 
	<p>3) IŞIĞA DUYARLI</p>	<p>ÇOKLU ŞEKİL SME</p> 
	<p>4) REDOKSA DUYARLI</p>	<p>ÇOKLU İŞLEVSELLİK</p> 

Şekil 2.6. Yapı, uyarıcı ve şekil hafıza fonksiyonu esas alınarak SMP'lerdeki entegre içgörü [40].

2.4. Şekil Hatırlamalı Polimerlerin Temel Çalışmaları

SMP'ler üzerindeki son araştırmalar, SMP'lerin özel gereksinimlerini karşılamak için mekanik ve termal özelliklerini artırarak ve işlevselliğini genişleterek anahtar tipi implantlar üzerinde odaklanmıştır. Şekil-hatırlama anahtarları üzerindeki çalışma, SMP'lerin tasarımındaki esneklik ve yeni uygulamalardaki gelişmeler büyük ölçüde artmış olup daha çok şekil-hatırlama fonksiyonları SMP'lerin moleküler yapıları kullanılarak geliştirilmiştir. SMP kompozitleri kolay ve verimli bir şekilde yeni tetikleme(uyarma) mekanizmaları ve fonksiyonları elde etmeyi sağlamakta ve yapı ve yöntem modelleri, SME'leri ve süreçlerini anlamamızda büyük ölçüde yardımcı olmaktadır. Bu bölümde, şekil hatırlama fonksiyonları, SMP kompozit ve modelleri, şekil-hatırlama anahtarlarında SMP'lerin gelişimine genel bir bakış sunulacaktır.

2.4.1.Şekil-Hatırlama Anahtarları

SMP'ler anahtar birimleri ve ağ noktalarından oluşmaktadır. Literatürde, ilk bildirilen anahtar olarak amorf ve yarı-kristal fazlardır. Geçtiğimiz on yıl boyunca, SMP'ler için daha yeni anahtarlar olmasına rağmen araştırmalar üzerinde fazla durulmamış ve bunlara ek olarak, faz-geçiş düzeyinde yeni anahtarların ortaya çıkması, geridönüşümlü moleküler ünitelerin bir serisi, süpramoleküler, ışığa duyarlı(fotosensitif) ve merkaptto birimleri gibi şekil-hatırlama anahtarları için geliştirilmiştir. SMP sistemlerinin çeşitli türlerinin gelişiminde onların kullanımı dışında, bu anahtarlar aynı zamanda neme duyarlı ve ışığa duyarlı gibi yeni duyarlılık türlerinde sonuçlandığından dolayı [65,66] şekil hatırlama anahtarların gelişimi bir fazda ve bir moleküler düzeyde gözden geçirilmiştir [40].

2.4.1.1. Faz Seviyesi

Tg değerine sahip olan bir amorf faz, Tm (erime sıcaklığı) değeri ile bir yarı-kristalin faz ve hatta Ti (izotropik sıcaklık) değeriyle bir LC fazı SMP'leri oluşturmak için anahtar olarak kullanılabilir. Bunlar arasında, kristalize faz genel olarak Tm üzerindeki tüm polimer zinciri için çok büyük hareket kabiliyeti sağlamakta ve Tg-tipi SMP'ler için, büyük bir kauçuk modülü genellikle Tg üzerinde korunabilmektedir. Böylece, Tg-tipi SMP'lerin daha büyük bir geri çekme gücü gerektirir ve yüksek ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek dayanıklılığa sahiptir. Ti-tipi SMP'ler, polimer zincir yöneliminde belirgin bir şekilde geridönüşümü ile, geridönüşümlü şekil değişiklikleri ya da iki yönlü SME'lerin oluşumunu sağlamada eşlik etmektedir [40].

2.5. SMP Nanokompozitleri

SMP'lerin geliştirilmesine, özellikle termal duyarlı SMP'ler, daha ayrıntılı moleküler tasarımları eşliğiyle, özgül termal-mekanik programlama ile onların ikili, üçlü ya da çok yönlü SME'lerini sergilemek için izin vermektedir. Ancak SMP'lerde kimya yaklaşımının bu türü için iki zayıf noktası mevcuttur. Kimyasal moleküler tasarım genellikle karmaşık ve kolay erişilebilir değil. Dış uyaranlar için SMP'lerin tepki türü polimer segmentlerine göre sınırlı olmasıdır. Böylece, araştırma girişimleri SME'leri genişletmek için diğer yaklaşımları; SMP'lerin kapasitesi, özellikle onların atermal

uyarıcılara tepkilerini keşfetmektedir. Başka bir materyal ile bir “anahtarlama” elemanının fizikselkombinasyonu uygun şekil-hatırlama döngüsünde iki fazlı kopolimer gibi davranması için kompozit olarak sağlamaktadır. Bu kompozitler, SMP’lerin ailesinde kayda değer başka bir daldır. Geçtiğimiz on yılda, SMP’ler ile ilgili değerlendirmeleri ve onların kompozit/karışımları, genel ilke olarak mekanizmaların temelleri, yeni sınırlar ve SMP’lerin potansiyel uygulamaları olan ve geniş bilgi birikimi olan Hu, Lendlein, Huang ve Mather grubu tarafından yazılmıştır [40]. Literatür özetine göre, SMP kompozitleri polimer matrisi ve dolgu malzemelerinin entegrasyon ölçeğine göre üç katagoriye ayrılmaktadır:

1) Bazı dokular ya da diğer makro ölçekli yapılar ile SMP matrislerini güçlendirerek oluşturulan makro ölçekli entegrasyon kompozitleri Lan tarafından incelenmiştir[67].

2) Polimerler içine gömülen makro ölçekli dolgu malzemelerinden makro ölçekli entegrasyon kompozitleri.

3) SMP matrislerini ve nano ölçekli dolgu malzemelerini oluşturan nanokompozitler.

Kompozitler arasında, en ilgi çekici olanı nanokompozitler ki bu kompozitler en iyi performansa sahiptirler.

SMP nanokompozitleri SME’leri oluşturmak için aşağıdaki özellikler için hazırlanmış olabilmektedirler:

1.Üçlü şekil gibi SME’lerin yeni modelini oluşturmak

2.SM olmayan malzemeler kullanarak kompozitin yeni SM fonksiyonlarını oluşturmak

3.Elektrik, magnetik alan, ışık(infrared, UV ve görünür) ve nem/su, termal duyarlı SMP’ler için atermal anahtarlar eklemek

4.Kararlılık oranı(fixity), gerilimden kurtulma oranı (geridönüşüm), şekil kurtarma stresi ve geridönüşüm hızı gibi özellikler de dahil olmak üzere şekil hatırlama özelliklerinin geliştirilmesi

5.Anahtar sıcaklığını ayarlamak ve yelpazesini genişletmek

2.6. Metal ve Metaloksit/SMP Kompozitleri

SMP nanokompozitlerinin içinde termomagnetik ya da elektromagnetik uyarılmış SME metal ya da metal oksit dolgu maddesi içeren demiroksit(III) [68,69], ferromagnetik

parçacıklar [70], NdFeB parçacıkları[71], Ni-Mn-Ga tek kristali [72] ve nikel tozu[73] gibi metal ya da metal oksit dolgu maddelerini dahilederek elde edilebilmektedir. Bu nanokompozitler arasında, magnetik ya da elektromagnetik olarak uyarılmış şekil geri dönüşüm oranının çoğu termal kaynaklı geri dönüşüm oranı için karşılaştırılabilir olduğu doğrulanmaktadır. Bununla birlikte, istenen şekil hatırlama etkisi SMP matrisi içinde metal ya da metal oksitlerin homojen bir dağılımı gereklidir. Bu durumda, onların etkileşim kuvveti nispeten zayıf olduğundan, iki kompozit bileşeni arasındaki uyumluluğu artırmak için farklı yaklaşımlar vardır. Örneğin, homojen bir sistem oluşturma ve SMP ağının içine mikron büyüklüğündeki yığılmasını azaltma dahil edilmeden önce demir(III) oksit parçacıkları silikanın bir matrisi içine gömülür [62]. (Saf nikel tozları bulunan bu işlenmiş nikel tozu ile nanokompozitlerin şekli bir silan birleştirme maddesi kullanılarak, bir magnetik alan içinde geri kazanılabilir. Leng'in bulduğu işlenmiş nikel tozlarıyla saf nikel tozları değiştirilmeden bir manyetik alanda bir silan bileşim maddesi kullanılarak geri dönüşümlü olabilir. Bu davranış gösteriyor ki, SMP matrislerindeki partiküllerin dağılımı manyetik kaynaklı bir SME oluşturmada çok önemli bir yönü olduğunu gösterir [73]. Magnetik alanlar tarafından tetiklenen tek yönlü SME'lerin dışında, oldukça karmaşık SME'ler, üçlü SME'ler de gerçekleştirilmiştir.

Özet olarak, SMP nanokompozitleri, elastomerik matrislerle ya da SMP'lerle farklı nanodolgular karıştırılarak, sıcaklık, nem/su, ışık (UV, IR ve görünür) elektrik ve magnetik alan gibi dış uyaranlara maruz kaldıklarında kalıcı şeklini geri alır ve geçici şekillerini ezberleyebilen malzemelerdir. Böyle SMP nanokompozitleri bir kimya yaklaşımından SMP'lerin kapasitelerini büyük ölçüde artırır ve SME'leri geliştirmek ve dağıtılabılır boşluk yapıları, akıllı implantlar, kontrollü tıbbi cihazlar, adaptif optik cihazlar, kuru/ıslak yapıştırıcılar, bağlantı elemanları da dahil olmak üzere SMP uygulamalarının çeşitliliğini genişletmek için benzeri olmayan(orijinal) fonksiyonlar etkin kılınmıştır. Bununla birlikte nanokompozitlerin performansı orana, dispersiyona(dağıtma) ve nano-dolgu tipine bağlıdır. Daha temel çalışmalar, bu geniş araştırma konusunu tamamen anlamak için SMP sistem çalışmaları; anahtar tipleri, işlevsellik, dolgu biçimlerinin varlığı ve işleme de dahil olmaktadır. Buna ek olarak, çeşitli dolgu maddeleri tarafından SMP'lerin basit fiziksel dolgusu şekil hatırlama özellikleri ve aynı zamanda SMP'lerin mekanik özelliklerini memnun edici bir şekilde geliştirmez. SMP zincirleri ile kimyasal bağları olan dolgu maddeleri SMP'lerin şekil-hatırlama performansını geliştirmede daha verimli olabilmektedir [40].

3. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme, ilaçlar dışında, herhangi bir madde veya sentetik ya da doğal maddelerin bir birleşimidir. Biyomalzemeler herhangi bir zaman aralığında, herhangi bir doku, organ veya vücudun bir fonksiyonunu tedavi eden, destekleyen veya yerine geçen bir sistemin bütünü ya da sistemin bir parçası olarak karşımıza çıkmaktadır [74].

Her geçen gün önemi artan ve uygulama alanı genişleyen biyomalzemeler biyoyumlu, güvenilir ve etkin özellikleriyle, insan vücudundaki organ ya da canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut sıvıları ile temas halinde olmaktadır [75]. Biyoyumluluk en önemli özelliği olup, yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak iki şekilde incelenebilir. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygunluk göstermesi iken yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak tanımlanmaktadır [76,77].

Tablo 3.1’de biyomalzemelerin konuk olduğu ortamı etkileyebilecek karakteristik özellikleri verilmektedir.

Tablo3.1. Ev sahibi ortamı etkileyebilecek malzemenin sahip olduğu karakteristik değişkenler [78].

Malzemenin kütle özellikleri, mikro-(nano-) yapısı, morfolojisi
Kristalinite ve kristalografisi
Elastiklik
Su yüzdesi, hidrofilik-hidrofobik denge
Makro-, mikro-, nano-porozite
Yüzey kimyasal kompozisyonu
Yüzey tapografisi
Yüzey enerjisi
Bozunma profili, bozunma yan ürünleri ve toksikliği (polimerik malzemeler için)
Katkı malzemeleri, katalizörler, kontaminantlar ve onlara ait toksik maddeler(polimerik malzemeler için)

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, kompozitler ve polimerik malzemeler olarak sınıflandırabiliriz [79]. Seramik biyomalzemelere örnek olarak; alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HAP) verilebilir. Yaygın olarak kullanılan metal ve alaşım biyomalzemeler; altın, tantal, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarıdır.

Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) ise yaygın olarak kullanılan polimerik biyomalzemelere örnek olarak gösterilmektedir [78].

Her malzeme kendine özgü bir uygulama alanına sahip olup Tablo 3.2’de biyomalzemeler ve kullanım alanları verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi ortopedik alanda mekanik dayanımı kuvvetli yapılara ihtiyaç duyulmasından dolayı metal ya da metal alaşım biyomalzemeler daha yaygın kullanılmaktadır. Ancak, metal biyomalzemelerin biyoyumluluklarının düşük olması ve korozyona uğrayabilmeleri, dokulara göre çok sert yapıda olmaları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyon salımı gibi dezavantajları söz konusu olabilmektedir. Metallere göre seramikler, kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip olmaları gibi olumsuz özelliklerine rağmen biyoyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona karşı dayanıklı malzemelerdir. Tüm bu dezavantajlara sahip olan malzemelere alternatif olarak kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Ortopedik ve diş implantları genel olarak metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimer, karbon ve metalden hazırlanmaktadır.

Tablo 3.2. Yaygın Olarak Kullanılan Biyomalzemeler ve Uygulama Alanları

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum Alaşımları
Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Poli(metilmetakrilat)(PMMA)
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, poli(etilen tereftalat)
Diş implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp-damar Sistemi	
Kan damarı protezi	Poli(etilen tereftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon, kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller
Kontakt lensler	Silikon-akrilat, hidrojeller
Kornea bandajı	Kollajen, hidrojeller

Polimerler çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, küre, nanopartikül) hazırlanabilmekte farklı bileşim ve şekillerde biyomalzeme olarak geniş bir alanda kullanılmaktadırlar.

3.1. Biyomalzemelerin Özellikleri

Çok çeşitli biyomedikal uygulamalarında kullanılan sistemleri elde edebilmek için geniş bir alanda fonksiyon ve özellik gerektiren malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu malzemeler “biyomalzemeler” olarak adlandırılmakta genel olarak biyomalzemeler; tıp, cerrahi, dişçilik ve veterinerlik ya da hasta sağlığı için kullanılan medikal implant ve tek

kullanımlık cihazların parçalarını oluşturan malzemeleri olarak tanımlanmaktadır. Ancak “The National Institutes of Health Consensus” gelişim konferansında biyomalzemeler; “Vücudun herhangi bir dokusunu, organını veya fonksiyonunu, uzatmak ya da değiştirmek için herhangi bir zaman periyodunda, bir sistemin parçasını ya da bütünü oluşturmakta kullanılan ilaç dışı sentetik veya organik madde veya madde kombinasyonu” olarak tanımlanmıştır. Bu malzemelerin etkili olarak kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu özellikler; yerine göre difüzyon bariyeri olma, mekanik olarak güvenilir olma, kullanıldığı yere göre uyumlu mekanik özelliklere sahip olma, biyouygun (reaksiyon meydana getirmeme),toksik veya kanserojen olmama, biyo inert (vücut sıvısı içerisinde korozyona dayanıklı olma), normal fiziksel hareketlerde oluşan ani yüklerle karşı dayanımlı olma, yeteri kadar yüksek yorulma dayanımına sahip olmaları vb. özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Ayrıca bazı durumlarda biyomalzemelerin zamanla tamamen çözünmesi ve kapladıkları hacmi yeni büyüyen canlı dokuya bırakmaları da istenebilir. Tablo 3.3’ de biyomalzemelerden beklenen bazı özellikler gösterilmektedir [80].

Tablo 3.3. Biyomalzemelerin Özellikleri [80,81].

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Toksik veya kanserojen olmama• Yeterli mekanik dayanıma sahip olma• Vücutta meydana gelen reaksiyonların dışında farklı reaksiyonlara sebep olmama• Korozyona karşı dirençli olma• Zamanla çözünmesi isteniyorsa, çözünme hızı kontrol edilebilmeli |
|---|

3.2. Polimerik Biyomalzemeler

Doku mühendisliği uygulamalarında başarıyla edebilmek için polimerik yapıların birçok kilit özelliğe sahip olmaları gerekmektedir [82,83]. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- Yapı, vücuda yerleştirildikten sonra herhangi bir alerjik ya da toksik etkiye sebep olmamalıdır.
- Kontrollü bozunma kinetiğine sahip biyobozunur ve biyouyumlu yapı özelliğine sahip olmalıdır.
- Yapının kabul edilir raf ömrü olmalıdır.

- Hücre bağlanması, büyümesi ve farklılaşması için uygun kimyasal yüzey özelliğine (üç boyutlu) sahip olmalıdır.
- Uygulama esnasında hücrelerin büyümesine yardımcı olabilecek besinlerin ve yapıdan ayrılacak olan bozunma ürünlerinin geçişini sağlayacak gözeneklerin yapıda mevcut olması gerekir.
- Yapının bozunma zamanı iyileşme ya da rejenerasyon prosesüresi ile birbirini tamamlıyor olması gerekir.
- Bozunma ürünleri toksik olmamalı, metabolize olabilmeli ve vücut tarafından temizlenebilmeli olmalıdır.
- Yapı, uygulandığı ortama göre uygun mekanik özellikler sergileyebilmelidir.
- Klinik olarak, şekil ve boyut olarak hazırlanması kolay mimariye sahip olmalıdır [78].

3.3. Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olduğu ortamlara göre kullanılmaktadırlar. Örneğin farklı dokulara göre vücut sıvılarının pH değeri 1 ile 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalabilmektedir. Vücudun herhangi bir eklemdeki ortalama yük, vücut ağırlığınınüzere çıkabilmekte ve bu değer sıçrama gibi faaliyetler sırasında vücut ağırlığının daha da yukarısına çıkabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibifaaliyetler sırasında sürekli tekrarlanmaktadır. Biyomalzemelerin tüm bu zor şartlara karşı dayanıklı olması kaçınılmazdır. Geçmişte tahta ve kauçuk gibi doğal malzemelerin biyomalzemeolarak kullanımı deneme yanılma yolu ile yapılmış olsadavücut bu malzemelere son derece yabancı idi. Başlangıçta uygulandığı bölgede herhangi bir yan etkimeydana getirmeyen bazı malzemeler, vücut içindeki ortam şartlarından dolayı özelliklerini yitirmiş vevücuda fayda yerine zarar vermeye başlamışlardır. Bu durumda ise, o malzeme vücuttarafından kabul edilmemekteydi. Son 30 yıl içindebiyomalzeme-doku etkileşimlerinin anlaşılmasında önemli bilgiler elde edilmiştir. Özellikle canlı vecansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu anlaşılmıştır. Biyouyumluluk ve biyomalzeme terimleri, malzemelerin biyolojik performanslarınıbelirtmek için kullanılmıştır. Biyouyumluluk özelliğine sahip olanmalzemeler, biyomalzeme olarakadlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında

malzemenin vücut sistemine uygun bir şekilde cevap vermesi olarak tanımlanmıştır. Bir biyomalzemenin sahip olduğu en önemli özelliği biyoyumluluğudur. Biyoyumlu yani vücutla uyuşabilen bir biyomalzeme, dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) oluşmasına izin vermeyen ve kendisini çevreleyen dokuların normal hareket ve değişimlerine engel olmayan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz daha genişleterek biyomalzemeleri yapısal ve yüzey uyumluluğu olmak üzere iki ayrı şekilde tanımlamışlardır. Bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması yüzey uyumluluğunu ifade ederken, yapısal uyumluluğunu malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına göre sağladığı optimumu göstermektedir. Biyoyumluluğu yüksek olan malzemeler, vücuda yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında kullanılmalarına rağmen halen mükemmel biyoyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilememiştir. Biyoyumluluğu yüksek olan biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak farklı gruplara ayrılmaktadırlar. Seramik malzemelere örnek olarak alüminyum oksit, bioaktif cam ve hidroksiapatit (HAP) biyoyumlu seramik malzemelerdir.

Polimerler; çok değişik şekillerde (lif, film, jel ve boncuk gibi) hazırlanabilirler. Biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak ortopedik alanda mekanik dayanımlarının zayıf olması ve yapısına sıvı olarak şişebilir olması ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler ve antioksidan gibi) salgılayabilme ihtimallerinin yanında en önemlisi de sterilizasyon işlemlerinin polimer özelliklerini etkileyebilir olması gibi olumsuzluklar söz konusu olabilmektedir.

Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilebilirken, biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı yapmaları gibi olumsuz özelliklere de sahiptirler.

Seramikler; kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemeler olmasına rağmen biyoyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemeler olmaları gibi avantajları vardır.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup biyomalzemeler kapsamına giren seramik ve metallerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahimalzemeleri polimerlerden üretilmektedirler. Ancak böyle bir gruptandırma her zaman

geçerli değildir. Örneğın, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlana bilirken, bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşabilmektedir [79].

Biyouyumlu bir malzemededen beklenen bazı özellikler gösterilmektedir:

- Kemiğe hızlı adaptasyon
- Fibroz doku oluşturmaması
- Sağlam ve güvenilir kemik/implant ara yüzeyi sağlaması
- İyileşme süresini azaltması
- Ameliyatta oluşabilecek hataları tolere edebilmesi [80]

3.3.1. Biyouyumluluğu Belirleyen Bazı Malzeme Özellikleri

Doku cevabını belirleyen malzeme özellikleri; malzeme yüzeyinin enerjisi, nem oranı, elektriksel yükü, pürüzlülüğü ve kimyası gibi bazı malzeme özellikleri genelde malzeme yüzeyi tarafından belirlenir. Herhangi bir çözünmeye veya reaksiyona karşı dirence sahip olması malzemenin inert olması anlamına gelir. Aksi halde malzeme yapısal bütünlüğünü zamanla kaybedebilir ve sonuçta çözünerek vücut sıvısı içerisinde dağılma ihtimali olabilir. Eğer mevcut sistemde malzemenin inert olması isteniyorsa malzemenin yapısal bütünlüğünü zamanla kaybetmesi iyi bir sonuç değildir. Ama zamanla çözünerek yerini yeni büyüyen dokuya bırakması isteniyorsa çözünme ile oluşan ürünlerin biyolojik fonksiyonlar açısından problem oluşturmaması gerekmektedir. Eğer, ortaya çıkan ürünlerin komşu dokulara veya kan tarafından taşınarak vücudun çeşitli noktalarındaki doku ve organları ile etkileşimi istem dışı reaksiyonlar meydana getiriyorsa ve canlı dokulara zarar veriyorsa (osteolizis), malzemenin vücut içinde çözünmesi istenmez. Örneğın, metallerden; metal iyonları veya korozyon ürünleri yayılabilirken, polimerlerden küçük moleküller, parçacıklar, katı maddeler veya katalizörlerin yayılması ihtimali söz konusudur. Bu malzemelerin hepsi vücuda yabancı olmalarından dolayı mutlaka birçok etki göstereceklerdir [81].

4. BİYOSERAMİKLER

Biyoseramikler, polikristalin yapılı seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler ve biyoaktif kompozitler (polietilen-hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedirler. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu biyoseramik malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, gözlük camları, teshis cihazları, termometreler, doku kültür kapları, endoskopide kullanılan fiber optikler, bu uygulamalar arasında sayılabilir. Çözünmez gözenekli camlar, enzim, antikor ve antijen taşıyıcı olarak da kullanılmaktadırlar. Mikroorganizmalara, sıcaklığa, çözücülere, pH değişimlerine ve yüksek basınçlara olan dirençleri bu uygulamalar açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Biyoseramikler, diş tedavisi dışında da sert doku implantı olarak kullanılırlar ve “biyo inert” ve “biyoaktif” olmak üzere iki grupta incelenebilir. Biyoaktif seramik, doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin veren seramiktir. Biyo inert ise, korozyona karşı malzemenin göstermiş olduğu dirençtir. Yapısal işlevlerine göre seramiklerin üç türünden söz edilebilir:

4.1. Oksit Seramikleri

Bunlar inert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristalin seramiklerdir. Oksit seramiklerin iki önemli türü Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2)'dir.

4.1.1. Alümina

Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahip alümina, korozyon direnci, yüksek dayanım özelliklerinden ve iyi bir biyouyumluluğa sahip olmasından dolayı kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılan alüminanın çoğu, iyi tane yapısına sahip, polikristalin alfa- Al_2O_3 'ün 1600-1700°C'de preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilir. Alümina, 20 yılı aşkın süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır.

4.1.2. Zirkonya

Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Alüminanın seramiklere göre daha avantajlı olmasının sebebi, çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olmasıdır. Zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır. Ancak protez uygulamalarında üç önemli problemle karşılaşmaktadır.

- 1) Fizyolojik sıvılar nedeniyle zamanla gerilme sürecinin azalması;
- 2) Kaplama özelliklerinin zayıf olması
- 3) Potansiyel radyoaktif malzemeler içermesidir.

Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler bulunur (uranyum, toryum vb). Bu elementleri yapıdan ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirmektedir.

4.2. Cam ve Cam-Seramikler

Silika (SiO_2) temelli seramiklerdir. Cam seramikler Lityum/Alüminyum veya Magnezyum/Alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise silika gruplarının bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Böylece doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Biyoseramikler, iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılmaktadırlar. Bu malzemelere olan ihtiyaç, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve değişik darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesidir. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır [74].

4.3. Kalsiyum-Fosfat Seramikleri

Bunlar; kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, titanyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (emilebilir) ve oktakalsiyum fosfat $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ bu yapılara örnek verilebilir. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler

tıpta ve dişçilikte uzun bir süredir kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezleri gibi uygulamalarda “kemik tozu” olarak kullanılırlar. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi genellikle 1000-1500°C’de gerçekleşir ve bunu istenilen şekle sıkıştırılması izler. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar.

Kalsiyum fosfat seramikleri, gözenekli yapıda da hazırlanabilirler. Kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olması, gözenekli seramik implantların en büyük avantajıdır. Gözenekli implantlar kemik oluşumu için yapı iskeleti olarak kullanılmaktadırlar. Mercanların, kontrollü gözenek büyüklüğüne sahip seramiklerin oluşturulması açısından en ideal malzeme olmalarının sebebi mikro yapısıdır. Gözenekli malzemeler, her zaman için yığın formlarında daha zayıftırlar ve artan gözenekliliğe bağlı olarak, malzemenin dayanımı daha da azalmaktadır. Gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler, kemik kırıklarını doldurmak için kullanılırken, gözenekli hidroksiapatit malzeme ise, diş implantlarında kaplama malzemesi olarak kullanılır [74].

5. HİDROKSİAPATİT (HAP)

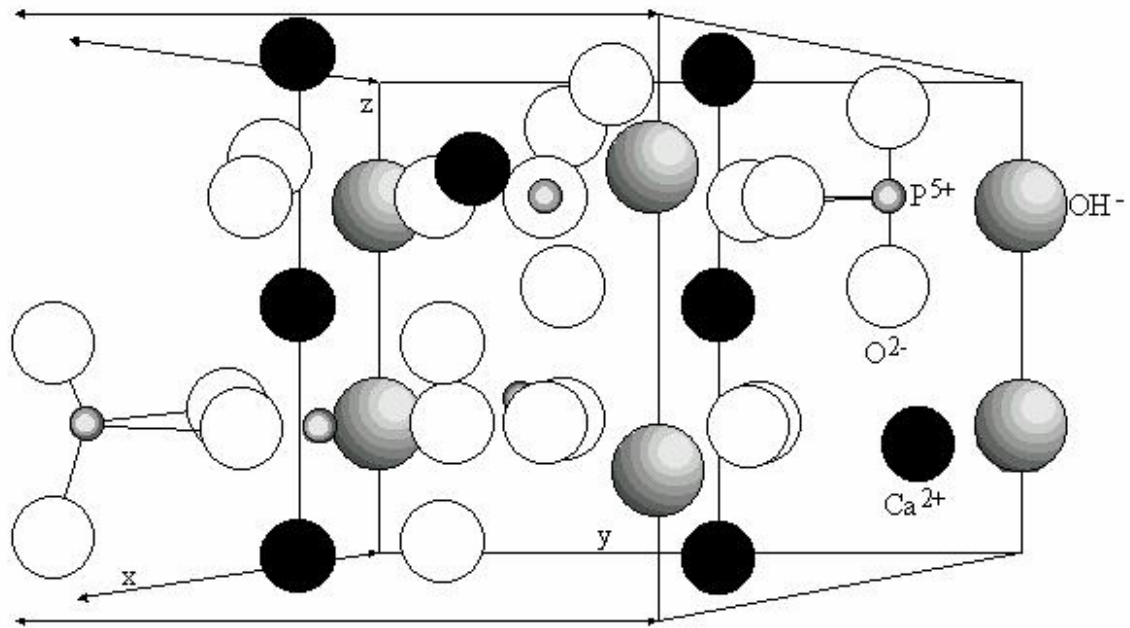
Hidroksiapatit, apatitler içerisinde en yaygın olan; biyouyumlu, toksik olmayan, tekrar emilebilen, mükemmel kemik geçirgenliğine sahip ve kemik ile doğrudan doğruya bağlanabilen bir inorganik malzemedir [82,83,84].

Hidroksiapatit (HAP) apatit ailesinden $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4.6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahip bir biyoseramiktir. HAP, ortopedi ve odontolojide metal implant kaplamalarında, kemik kusur tedavisi ve kemik büyütme uygulamalarında biyouyumluluk, biyoaktiflik, osteokonduktiflik (kemikiletkenlik) gibi özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır [84,85]. HAP üretimi için farklı teknikler arasında sulu çözeltilerde doğrudan çöktürme, yanma sentezi, elektrokimyasal birikim, sol-jel yöntemlerinin yanında daha birçok yöntem söz konusudur. Diğer yöntemlere göresol-jel yöntemi çok yönlü ve en basit yöntemlerden biridir[86]. Yüksek saflık ve homojenliği ile seramik materyallerin gelişmesine olanak sağladığından dolayısol-jel yöntemi büyük ilgi uyandırmaktadır. Sol-jel tekniği genellikle koloidal parçacıkların (sol) ve üç boyutlu bir ağı takip eden oluşumun (jel) öncülerinin yoğunlaştırılmasıyla oluşum elde etmek için hidroliz reaksiyonlarını takiben yapılmaktadır [87]. Bu teknik sayesinde tozları ve HAP fiberlerinin alt mikron boyutlarını üretmek mümkündür. Nanoölçekli özellikleri ile malzeme, gelişmiş bir hücresel yanıt yolundadır, bu nedenle medikal alanında özellikle de Doku Mühendisliğinde tüm mikro ve nanoteknolojilere ilgi gösterilmektedir [88].

Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı HAP, tıp ve dişçilikte kullanılan bir biyoseramik malzeme olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. HAP hekzagonal rombik kafes yapısındadır. Birim hücre boyutları; $a=b=9.432^\circ\text{A}$ ve $c=6.881^\circ\text{A}$ 'dur. İdeal Ca/P oranı 10/6 ve hesaplanan yoğunluğu 3.219 gr/cm^3 'tur. HAP'm mekanik özelliklerine ait değerler, Tablo 5.1'de görülmektedir [89]. Hidroksiapatitin kristal yapısı ise Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. HAP nın mekanik özellikleri [75].

Elastite modülü (Gpa)	4.0-117
Bası mukavemeti (Mpa)	294
Eğilme mukavemeti (Mpa)	147
Sertlik (Vickers, Gpa)	3.43
Poisson oranı	0.27
Yoğunluk (teorik, gr/cm ³)	3.16



Şekil 5.1. Hidroksiapatit kristal yapısı [90].(37 °C’de sentetik vücut sıvısıSBF içinde sentezlenen kalsiyum hap tozlarının kristal yapısı (hegzagonal, $P6\ 3/m$, $a=9.4125$ $c=6.8765$ °A)

HAP, kristal yapı olarak hegzagonal örgüye sahiptir ve uzay grubu $P63/m$ 'dir. HAP'in atomik düzenlenmesi ise; birbirleriyle aralarında 120° bulunan 3 adet a -ekseni ve bu eksenlere dik olan bir c -ekseni ile karakterize edilmektedir. Kristal yapıda en küçük yapı birimi olarak tanımlanan birim hücre, HAP kristali için Şekil 5.1'de belirtildiği gibi hegzagonal (altıgen) dizilime sahip birbirine yakın paketlenmiş Ca^{2+} , PO_4^{3-} ve OH^- iyonlarından oluşmaktadır [91].

Vücuttaki biyolojik HAP stokiyometrik (element ölçüsü) bileşim, fiziksel özellikler ve mekanik özellikler bakımından saf HAP'ten farklı olduğu bilinmektedir. Bu

durum HAP'in iyon yer değiştirmelerine elverişli oluşundan kaynaklanır. Biyolojik HAP'ta genelde kalsiyum eksikliği mevcuttur (Ca/P molar oranı, saf HAP'in stokiyometrik oranı olan 1,67 değerinden çok küçüktür) ve kalsiyum yerine her zaman karbonat bulunur [91].

Tablo 5.1'de ortalama değerleri verilen HAP'in mekanik özelliklerinin değeri büyük ölçüde ölçüm tekniklerine ve HAP numunelerinin gözenekliliğine, tane büyüklüğüne ve safsızlığına bağlıdır. HAP'in en belirgin özelliği kırılma tokluğunun düşük oluşu, yük mukavemeti gerektiren uygulama alanlarındaki kullanımı için bir engel oluşturmaktadır. Yoğun HAP'in eğilme dayanımı 38-250 MPa, basma dayanımı 120-900 MPa ve çekme dayanımı ise 38-300 MPa aralığında ve ayrıca Vickers sertliği 600 HV ve Young modülü ise 80-110 GPa aralığındadır [94,91-93].

HAP asidik çözültide çözünürken alkali çözültide çözünmez, ve saf suda ise çok az çözünür. Ayrıca, HAP'in çözünürlüğü amino asitler, proteinler, enzimler ve diğer organik bileşiklerin var olduğu ortamlarda değişir. Bu çözünürlük özellikleri HAP'in biyouyumluluk özelliğine sahip oluşu ve diğer bileşiklerle yaptığı kimyasal reaksiyonlar ile yakından alakalıdır. Bununla birlikte HAP'in çözünme hızı; Şekil, gözeneklilik, kristal büyüklüğü ve kristalleşmesindeki farklılıklar gibi etkenlere bağlıdır. Sinterlenmiş HAP'in çözünürlüğü çok düşüktür ve derialtı dokusundaki çözünme hızı ise 0,1 mg/yıl olduğu bilinmektedir. HAP proteinler, yağlar ve diğer inorganik ve organik türler ile aktif olarak tepkimeye girmektedir [91].

Termal kararlılığı ise düşük olan HAP, 1200 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda trikalsiyum fosfata ayrırır [94,95].

Hidroksiapatitler kullanım amacına göre farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olarak üretilebilirler. Örneğin implant malzemelerin geliştirilmesinde istenen en önemli özellik mekanik dayanımdır. Bundan dolayı üretilen biyoseramiklerin dayanımı gerçek kemik dokusuna yakın olmalı, statik ve dinamik yüklere karşı yüksek yorulma direnci göstermeli, özellikle canlı bünyede korozif etkilere karşı dayanıklı olmalı ve yüksek kırılma direncine sahip olmalıdır. Kemik implant malzemesi olarak kullanılacak hidroksiapatit yoğun yapılı olacak Şekilde üretilmelidir. Yüksek gözenekli yapıdaki hidroksiapatitin ise az dayanıklılığı, yüksek doku uyumluluğu, yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kontrollü ilaç salımında kullanımı tercih edilmektedir [19].

5.1. Saf Hidroksiapatit Seramikler

Saf HAP seramikler; ilaç salımında ve implant olarak kullanılmaya elverişli değildirler. Bu nedenle farklı üretim metotlarıyla yoğun ya da gözenekli HAP haline getirilerek kullanılmaktadırlar. Ayrıca saf HAP seramiklerin üretimleri, şekillendirilmeleri ve sinterlenmeleri iyi bilinmektedir. Yoğun HAP seramiklerini üretmek için kullanılan tozların Ca/P oranı 1,67 olması gerekmektedir. Eğer Ca/P oranı 1,67 den büyük ise sinterleme işlemi sırasında CaO bileşiği meydana gelir ve mukavemet(direnç) düşer. Ca/P oranı 1,67'den düşük olursa P ve a-trikalsiyum fosfat (kimyasal formülü $Ca_3(PO_4)_2$) bileşikleri oluşur. Bu şekilde oluşan bozunmalar, HAP seramiklerinin yoğunlaşması üzerinde negatif bir etkiye sebep olur [102]. Yoğun HAP'larda gözenekliliğin artmasıyla mukavemet, eksponensiyel olarak artar. Kemik ile implant arasındaki bağlanma çok iyi olmasına karşın, diş implantlarının çoğu zayıf mekanik özellikleri nedeniyle implantasyondan sonra en fazla bir yıl içerisinde kırılmışlardır. Bu nedenle yoğun HAP'lar dişçilikte yalnızca yüke maruz kalmayan uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Örneğin, diş boşluklarını doldurmada ve kemik kusurlarının iyileştirilmesinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca, diyaliz makinelerinde, kan şekerinin ve basıncının ayarlanmasında, vücut için optik olarak görüntülenmesinde, genel olarak ise kemik tedavisi uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Yapı içindeki gözenekler malzemenin kemiğe mekanik olarak birleşmesine olanak vererek gözeneklerin içinde kemik dokularının büyümesini ve HAP implantın mukavemetinin artmasını sağlamaktadırlar. Fakat kan dolaşımıyla birlikte kemik çevresinde büyümenin olabilmesi için maksimum gözenek boyutunun 100 mikron olması gerekmektedir. Gözenek boyutunun daha büyük olması implant malzemenin mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır [18].

5.2. Kompozit Halindeki Hidroksiapatitler

HAP; mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve başka alanlarda da kullanılabilir hale getirilmesi amacıyla farklı malzemelerle karıştırılarak kompozit malzemeler üretilmekte geliştirilmektedir. Bu kompozitler;

- 1) HAP-seramik kompozitleri,
- 2) HAP-biyoaktif cam kompozitleri
- 3) HAP-polimer kompozitleri olarak sınıflandırılabilir.

HAP seramik kompozitler, HAP'ların mukavemetini artırmak amacıyla geliştirilmiş kompozitler olup HAP içerisinde SiC levhalar, SiC nanopartiküller, metal fiberler, seramik iplikler katılarak hazırlanmaktadır. HAP-biyoaktif cam kompozitler ise HAP'ın biyolojik bozunmaya uğramadan mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla üretilmektedirler. HAP; yüksek biyouyumluluk ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen halen kemik yerine kullanılamamaktadır. HAP seramiklerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde bir başka yol da HAP-polimer kompozitleri yani HAP-kollajen ve HAP-polietilen kompozitlerinin üretimidir. HAP-kollajen kompozitlerinin mekanik özellikleri saf HAP'tan daha iyi olduğundan büyük kemik hatalarının doldurulmasında kullanılırken; HAP-polimer kompozitleri ise yük taşıyıcı implant olarak kullanılmaktadırlar[43].

5.3. Hidroksiapatit Hazırlama Yöntemleri

Hidroksiapatitlerdeki gözenek miktarı, kristallik derecesi gibi fiziksel özellikler, hidroksiapatit tozlarının farklı üretim metotları ile sentezlenmesi yolu ile kontrol edilebilir. Hidroksiapatitler farklı yollarla amorf ve kristal yapıda; kaplama, toz veya jel formunda yapay olarak üretilebilir. Ancak, mekanik olarak yüksek kırılma ve düşük esneklik gibi istenmeyen özellikleri sebebiyle, kompozit ve polimer katkılarıyla bu istenmeyen özellikler giderilmeye çalışılmaktadır [19]. HAP tozlarının hazırlanmasında çöktürme, kalsiyum fosforların hidrolizi, sol-jel, flux metodu, kuru soğutma, mekanokimyasal metot gibi kullanım alanlarına göre farklılık gösteren metotlar mevcuttur [18].

HAP ilk kez kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve aynı zamanda, su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle de elde edilebilmektedir [97,90]. Üretim yöntemi, biyoseramiğin sert doku değişimi ya da doku ve protezlerin birleştirilmesi gibi kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Sert doku yer değişimlerinde, çevre dokuların protezlere nüfuzu ve tutturulması için belirli oranda gözenekli olması istenen bir özellik olsa da, gerekli olan en önemli özellik mukavemettir. Ancak protezin mukavemetinin, çevre kemik dokusunun mukavemetinden çok fazla olması, gerilme yığılması (stress shielding) denilen problemin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Biyoseramik malzemelerin mukavemeti, yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Eğer bir biyoseramiğin mukavemetinin artması isteniyorsa, yoğunluğunu arttırmak için gerekli işlemler uygulanmalıdır. Doku ve implant birleşimlerinde; gözeneklilik, dokunun gelişimi ve biyoseramiğin implant ile birleşmesi açısından önemlidir. Gözenekli malzemeler, yüksek

alan / hacim oranına sahiptirler. Bu da biyoyumluluğu sağlar [98] ve [99] gözenekli kalsiyum fosfat seramiklerin üretilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Gözenekli seramik implantların; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olması en büyük avantajdır. Gözenekli implantlar, kemik oluşumu için yapı iskelesi olarak da kullanılmakta ve gözenekler dokuların iç büyümesine izin verebilmektedir. Dolayısıyla protezi destekleyerek korunmasını sağlamaktadırlar. Ayrıca, gözenekler bir kanal sistemi gibi davranarak, kemik içerisine kan ve diğer vücut sıvılarının ulaşmasını sağlarken gözenekliliğin fazla olması mukavemeti düşürdüğünden ideal bir oran kullanılmalıdır.

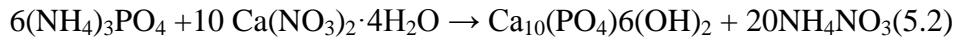
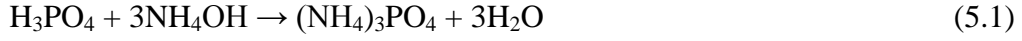
Kalsiyum HAP'ı, nano-boyutlarda yüksek kimyasal homojenlik ve saflıkta seramik tozlar olarak, kalsiyum nitrat ve di-amonyum hidrojen fosfat tuzlarının, özgün bir kompozisyona sahip "Sentetik Vücut Sıvısı (SVS)" Teknolojik Araştırmalar, Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit çözeltilerinde uygun oranlarda çözülme ile başlayarak, insan vücut sıcaklığı olan 37°C'de ve yine insan vücut pH değeri olan biyomimetik koşullarda yürütülen özgün bir kimyasal sentez yöntemi ile elde etmiştir [100]. HAP elde etmek için bir etilen glikol çözeltisi ($\text{Ca}(\text{OAC})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve bir bütanol çözeltisi (P_2O_5) kullanarak işleminde kullanılan, asetik asit (HOAC) ve amonyum nitratı (NH_4NO_3), dengeleyici ve oksitleyici olarak kullanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen HAP'ı, kaplamaların hazırlanması ve uygulamasında potansiyel olarak tanımlanmaktadır [101].

5.3.1. Sol-jel metoduyla HAP kaplama üretimi

Paslanmaya karşı direnci arttırmak için implant metaller üzerine seramik kaplanmaktadır. Bu amaçla kullanılan HAP sadece paslanmayı engellemez aynı zamanda gözeneklerdeki dokunun büyüme hızını da artırır. Zamana karşı implantı korumak için, HAP kaplama ile metal arasında iyi bir bağ olması gerekmektedir. Bu bağlanmayı sağlayacak kaplamaların üretiminde en çok kullanılan metot plazma püskürtme metodudur. Fakat üretim iyi kontrol edilemediğinden dolayı oluşan HAP'ın kalitesi düşmektedir. Bunu önlemek için sol-jel kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Düşük yanma hızı, düzgün parçacıkların üretilebilmesi ve kaplama tekniklerinde sıkça rastlanan karmaşık şekillere kolaylıkla uygulanabilirliği bu yöntemin avantajları arasında yer almaktadır [20,102].

HAP'ın sol-jel yöntemi ile üretiminde uygun kimyasallar çözeltiliye alındıktan sonra jelleştirme işlemine bırakılmakta ve daha sonra kurutma, kalsine etme gibi işlem basamaklarından geçirilerek HAP toz halde elde edilmektedir. Sol-jel üretim yönteminin

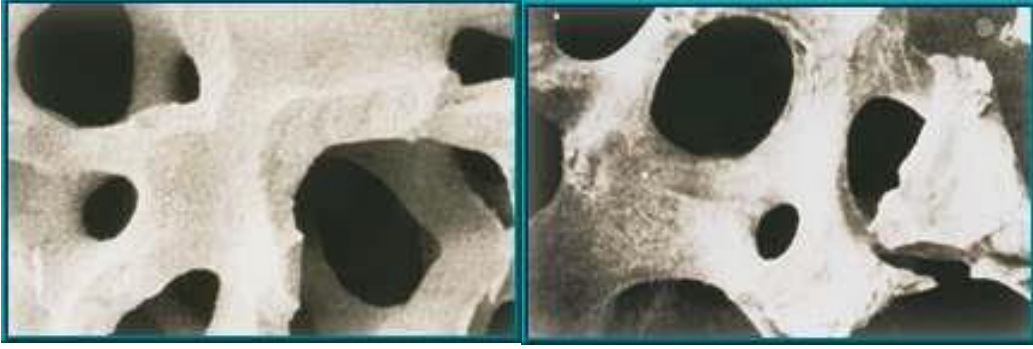
en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda yüksek saflık derecesinde HAP tozu üretilmesidir. Bu metotta kullanılan bileşenler kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), fosforik asit (H_3PO_4) ve NH_4OH 'tır. Bu yöntemde meydana gelen kimyasal reaksiyonlardan denklem 1.4 ve denklem 1.5'te gösterildiği gibidir.



Sol-jel yöntemiyle HAP üretim aşamasında ilk olarak saf su ile fosforik asit solüsyonunu hazırlanır ve daha sonra pH'ı gözlemlenerek bu solüsyon yavaş yavaş amonyak ilave edilir. Belirli miktar kalsiyum nitrat, saf suda çözülür daha sonra bu solüsyon amonyum-fosforik asit çözeltisine yavaş yavaş ilave edilerek bir sonraki aşamada elde edilen karışım belirli bir süre karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında yaşlandırılır. Yaşlandırma sonrası karışım yaklaşık 65 °C gibi bir sıcaklıkta 24 saat fırında kurutularak jel elde edilir. En son aşamada elde edilen HAP tozları 10 °C/dak. ısıtma hızında 200–800 °C sıcaklık aralığında yarım saatkadar kalsine edildikten sonra HAP tozları elde edilir [103].

5.4. Kemik Dokusu ve Hidroksiapatitin Kemik Dokusundaki Durumu

İnsan kemiklerinin kortikal ve trabeküler kısımlarının matrisleri iki fazdan oluşmaktadır. Bunlar; kalsiyum HAP ve trikalsiyum fosfat (TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Asıl faz olan doğal kalsiyum HAP, kortikal kemiklerde %50'nin üzerinde olmak üzere gözenekli bir yapı oluşturmaktadır. Diğer taraftan, trabeküler kemikler ise %75'in üzerinde gözeneklilikte bir kafese sahiptirler. İnsan kemiklerindeki gözeneklerin boyutları, yaklaşık olarak 100 ile 500 µm aralığında değişmekte ve doğal kemik iliği ile doldurulmuşlardır. Kemikler, dentin, diş minesi, HAP, protein, diğer organik maddeler ve su içeren doğal kompozitlerdir. Diş minesi, bu dokular arasında en çok mineral içeren ve en sert dokudur. Kemik dokusunun mukavemeti, oluşturduğu bütün bileşenlerinin ayrı ayrı mukavemetlerinden daha büyüktür. Kemik yapısındaki kallojen; esnek yapısıyla, HAP'ın kırılmasını önlerken, HAP, sertliğiyle kallojenin plastik deformasyon bölgesine girmesine engel olmaktadır. Doğal kemik dokusu ile HAP'ın yapısı arasındaki benzerlik Şekil 5.1'de verilen SEM görüntülerinden de görülmektedir [104].



Şekil 5.2. Kemik dokusu ve hidroksiapatitin yapısı a) Kemik b) HAP [104]

5.4.1. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu

HAP'ın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyolojik uyumluluğundan söz etmek mümkündür. HAP, sert dokularla dolaysız olarak kimyasal bağ kurar. HAPpartiküllerinin yada gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinde; yeni doku, 4–8 haftada şekillenir [105]. HAP gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesi nedeniyle, dokuların implante nüfuz etmesini sağlamaktadır. Ayrıca HAP'ın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlamaktadır. Yapılan deneylerde HAP implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü gözlemlenmiştir [106]. HAP'ın kemikiletkenlik özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HAP'ın yerel büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu tespit edilmiştir [107]. HAP non-toksik (zehir etkisi olmayan) [108] özelliklere sahip olması sayesinde meydana gelebilecek olumsuz vücut reaksiyonları da minimuma indirilmiştir [77].

6. METAL OKSİT YARIİLETKENLER

Metal oksitler; yüksek elektrik iletkenlik, görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ve IR bölgesinde yüksek yansıtma özelliği göstermektedirler. Geniş enerji bant aralığına sahip metal oksit malzemelerin bu özellikleri onların birçok farklı uygulama alanlarında kullanımına olanak sağlamaktadır.

Mükemmel elektriksel iletkenliğe ve optik geçirgenliğe sahipolan metal oksitler içerisinde ZnO, SnO₂ ve ITO bu uygulamalar için kullanılan en yaygın malzemeler olup kullanım alanına göre metal oksitler içerisinde hangisinin daha uygun olacağı değişiklik göstermektedir. Malzeme seçiminin yapılmasında önemli olan özellikler, fiziksel, kimyasal, ve ısı dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik, toksitlik ve maliyet gibi etkenler olarak sayılmaktadır.

Metal oksit malzemelerin kullanıldığı uygulama alanları içerisinde düşük dayanımlı ve elektro-kromik pencereler, daha geniş düz ekranlı televizyonlar, daha geniş ve yüksek çözünürlüklü taşınabilir bilgisayar ekranları, önemi sürekli artan ince film fotovoltaiikleri ve iyi göstergeli, iyi tasarımı yeni aygıtları sayılabilmekte ve özellikle metal oksit malzemelerin üretiminde katkılama yeteneğinin artırılması için teorik ve deneysel çalışmalar yer almaktadır.

Yarıiletken oksitler işlevsel malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin gelişmesinde temel oluşturmaktadırlar. Oksitlerin, değişken katyon değeri ve ayarlanabilir oksijen eksikliği olmak üzere kendilerine özgü iki yapısal özelliğe sahiptirler. Bu özellikler sayesinde yeni ve ayarlanabilir elektriksel, kimyasal, optiksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Bu oksit malzemelerin nano yapılarının sentezi de kontrol edilebilen bir yapı ve morfoloji ile bilimsel ve teknolojik uygulamalar için son derece önemlidir[109].

Geçiş metal oksitleri oldukça elverişli elektriksel, optik, manyetik ve termal özellikler sergilemektedirler. Nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok farklı yöntemler literatürde yer almaktadır. Hidrotermal yöntem dışında diğer sentez yöntemlerinde, kristal yapıda nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda

gerçekleştirilmektedir (>500 °C) [110]. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, tamamen saf ve kristal yapıda homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano metal oksit partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesine olanak sağladığından dolayı bu tez çalışmasında nano boyuta sahip (TiO_2)metal oksit partiküllerinin sentezi için “hidrotermal yöntem” seçilmiştir.

6.1. TiO_2 (Titanyum Oksit)

TiO_2 yerkabuğunda en fazla bulunan (O-Si-Al-Fe-Ca-Na-K-Mg-H-Ti) on elementten biridir. Yaygın bulunmasından dolayı üretim alanı geniştir. Titanyum dioksitin geçiş metal oksit ailesine ait bir yarıiletken olduğu ve yıllık üretimi 4 milyon tondan fazla olduğu bilinmektedir.

TiO_2 kimyasal maddelere dayanıklılığı, zararsız ve yüksek kırma indisine sahip olması toksik özelliğinin olmaması sebebi ile boya(toplam üretimin %50’i), kağıt(%17), plastik(%19), mürekkep, seramikler, gıda maddeleri, elektronik parçalar, diş macunları, sentetik fiberler, kauçuk, ilaç ve kozmetik(UV korumalı güneş kremleri v.b.) ürünlerinde oldukça fazla kullanım alanı mevcuttur. En önemli özelliği korozyona karşı dayanıklı olmasıdır.

Son yıllarda TiO_2 ’nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit, 5-sülfosalisilik asit veya bir polimer kullanılarak modifiye edilmesi, katalizör bir geçiş metalinin katılanması, katalizöre metal iyonu aşılması gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [111].

Titanyum; anataz, brukit ve rutil olmak üzere üç kristal formunda bulunmaktadır. Anataz TiO_2 ; pigment, gaz sensörü, katalizör ve çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yarıiletken olan anataz TiO_2 kimyasal ve biyolojik olarak inert olması, mekanik olarak dayanıklı olması, çok iyi fotokatalizör aktiviteye sahip olması, düşük maliyet ve kolay çöktürülebilir olması gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir. Bununla beraber nano anataz TiO_2 çevresel arıtmada ve atık sulardaki zararlı kimyasalların parçalanmasında kullanılan ve en çok bilinen fotokatalistlerden biridir. Fakat fotokatalizör TiO_2 ’in en büyük dezavantajı görünür bölgedeki işlevselliğinin düşük olmasıdır. Yarı iletken TiO_2 ; WO_3 , ZnO gibi diğer metal oksitlere göre birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlar;

- 1- Kataliz işlemi çevre şartlarında meydana gelir.
- 2- Fotokatalizlenme esnasında ara ürün yoktur.
- 3- Substratların oksitlenmesi sonucu CO₂ oluşur.
- 4- TiO₂ ucuzdur ve verimi yüksektir.
- 5- Uygun yüzeylere uygulanabilir.
- 6- Atık suların toksitesini gidermede endüstri için çok önem taşır.

Sol-jel yöntemi nano boyuttaki titanyum oksit tozlarını sentezlemek için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi daha çok metal kimyası ve seramik mühendisliği alanlarında kullanılan kimyasal tekniktir. Bunun gibi yöntemler, ağ yapmış partiküllerin veya polimerlerin oluşması için çeşitli başlangıç maddelerinin kullanılmasını öngörmektedir. Başlıca başlangıç maddeleri, hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının değişik formlarında görev alan metal alkoksitler ve metal kloridlerdir. Metal oksitlerin oluşması, metal merkezli yapının okso(M-O-M) veya hidrokso(M-OH-M) köprüleriyle bağlanmasını içermektedir. Çözelti içerisinde metal-okso ve metal-hidrokso polimerleri oluşmaktadır. Bununla beraber, çözelti; ayrık partiküllerden, ağ yapmış polimerler oluşturarak sıvı ve katı fazlı yapıyı bir arada tutarak iki fazlı jel yapısına geçmektedir.

Sol-jel dışında hidrotermal yöntem sıcak suda çözünebilir özellik gösteren tek kristal formları elde etmek amacıyla yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada nanoyapılı TiO₂ tozlar hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Hidrotermal teknoloji inorganik materyaller için konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan sentez metodlarına göre birçok avantaj sunmaktadır. İnorganik materyallerin tüm formları yani tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler hidrotermal sentez ile hazırlanabilmektedir [112].

TiO₂, dayanıklı ve sert olması nedeniyle, plastik sektöründe %20 gibi bir payla, öncelikle PVC kapı-pencere, plastik boru, PVC lambriolmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir [111].

6.2. ZnO (Çinko Oksit)

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler sonyıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada “mineral zinkit” olarak bulunmakta ve ZnO bileşiği II-IV grubuna ait bir yarıiletken olarak

gruplandırılmaktadır. Sınırdaki iyonizitesi nedeniyle, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında yer almaktadır.

ZnO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV' luk doğrudan bant geçişli yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yaklaşık 60 meV'luk geniş band aralığına sahip ZnO yarıiletken ince filmler, elektronik ve optik aygıtlar için uygun malzemelerdir. Geniş bant aralığına sahip bir materyal kullanılarak üretilen aygıtlar, yüksek kırılma voltajına ve düşük gürültüye sahip olurlar. Ayrıca bu aygıtlar yüksek sıcaklıklarda ve yüksek güçlerde çalıştırılabilirler. Yarıiletkendeki elektron geçiş performansları, düşük ve yüksek elektrik alanda farklılıklar gösterir. Düşük elektriksel alanda, ZnO'in sahip olduğu elektronların enerji dağılımı, fazla değişime uğramaz. Çünkü, elektronlar uygulanan elektrik alandan fazla enerji alamazlar. Bu nedenle elektron mobiliteleri sabit olacaktır. Saçılma oranı, elektron mobilitesi ile belirlendiğinden, fazla değişime uğramayacaktır. Yüksek elektrik alanda, uygulanan elektrikalandan dolayı elektronların enerjileri kendi termal enerjileriyle karşılaştırılabilir. Elektron dağılım fonksiyonu dengede sahip olduğu değerden daha uzak bir değere doğru sapacaktır. Bu elektronlar, örgü sıcaklığından daha yüksek sıcaklığa sahip olacak elektronlar olmaktadır.

Elektron sürüklenme hızları, kararlı durumda sahip oldukları sürüklenme hızından büyüktür. Bu nedenle yüksek frekansa sahip aygıtlar yapmak olasıdır. ZnO, ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektro mekanik çiftlenme katsayısına sahiptir. Bundan nedenle ZnO delay line cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik malzemedir. Çinkonun doğadaböl miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle, saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10^{-1} - 10^{-4} Ω cm bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir.

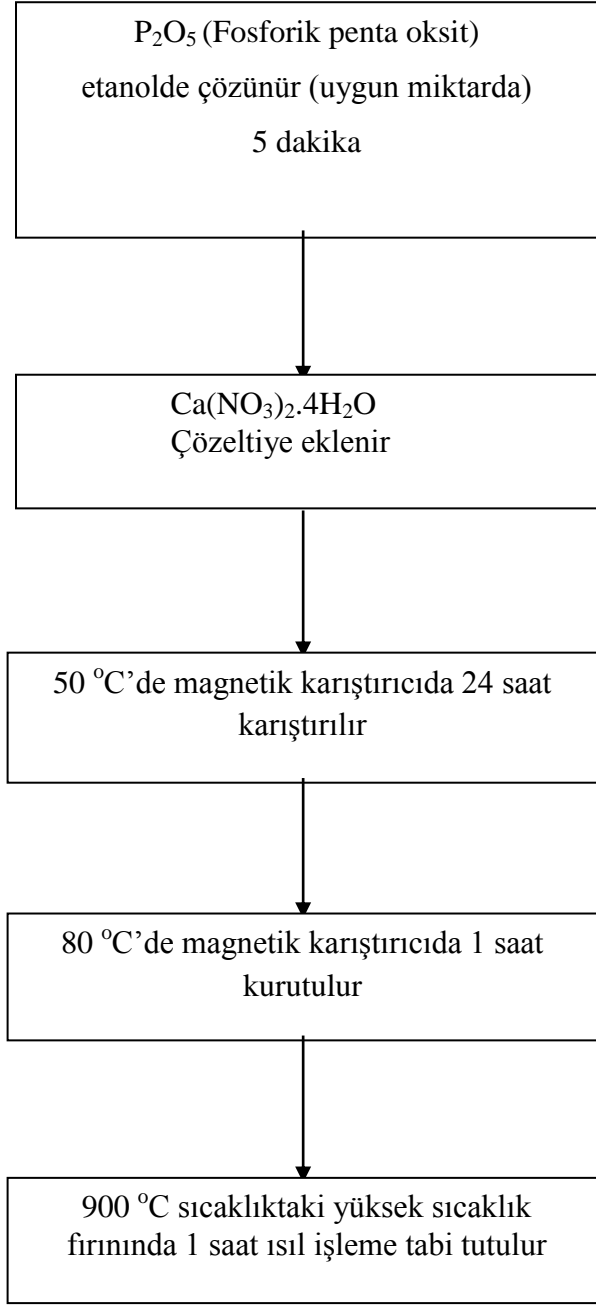
Amfoterik bir bileşik olan çinko oksit organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girer. Çinko oksit, amonyak çözeltisi içerisinde de çözünerek çinko asetat oluşturur. Beyaz renkli olan çinko oksit, 300 °C sıcaklıkta sarı renge dönüşür [113]. Ayrıca ZnO'nun ZnO; üstün elektriksel ve optik özellikleri (yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek geçirgenlik, görünür bölgedeki yansımalar, yeterli potansiyelde kısa dalga boylu ışık yayması v.b.), yüksek ısıl, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, mükemmel piezoelektrik özellikleri, doğada çokça bulunmasının sonucu olarak çok düşük maliyetli bir malzeme olması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır [109].

7. MATERYAL VE METOD

7.1.Deneysel İşlemler

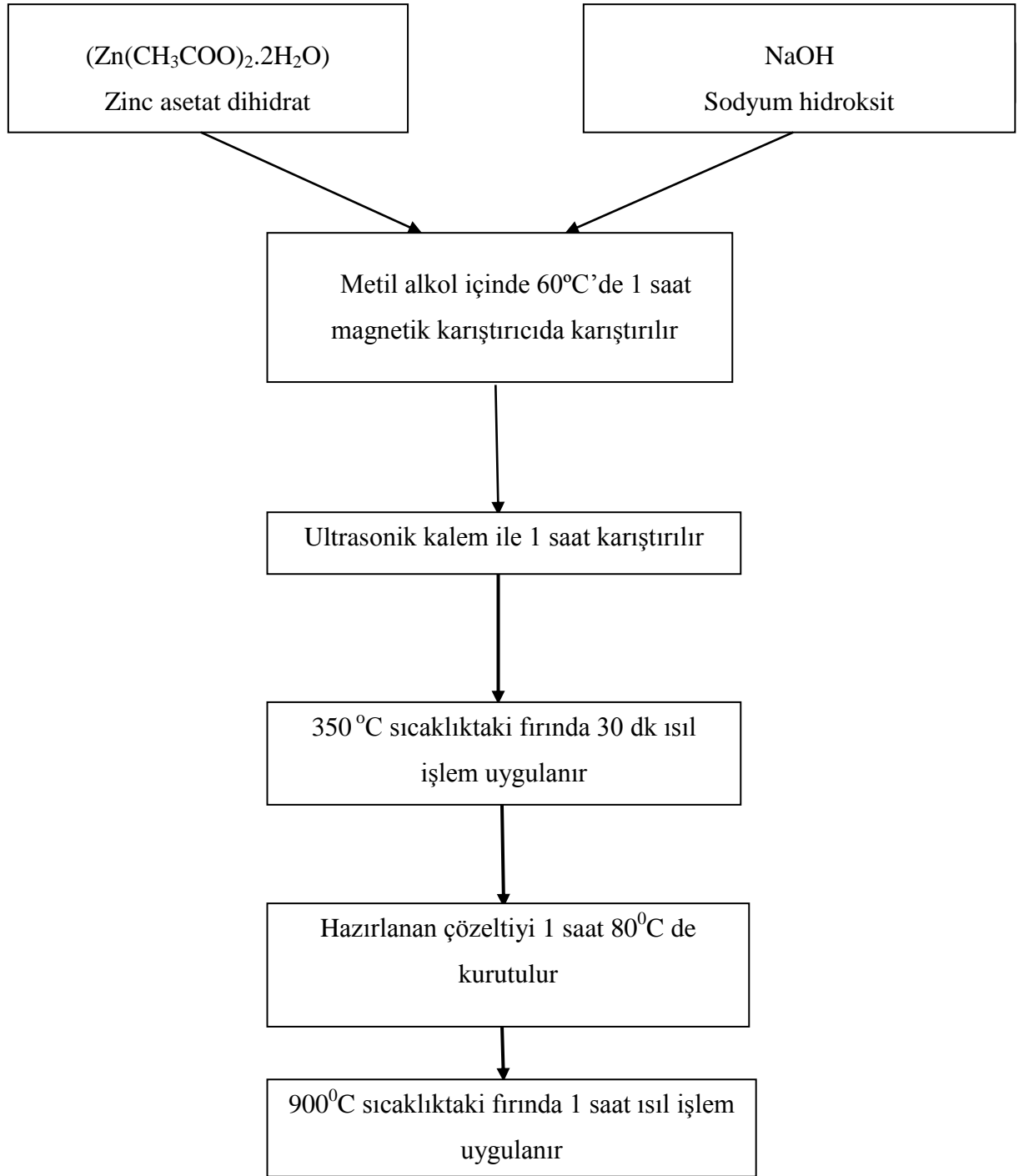
Bu tez çalışmasında 3 adet farklı şekil hatırlamalı kompozit oluşturabilmek için laboratuvar ortamında üretilen HAP, TiO₂ ve ZnO tozları kullanılmıştır. Katkıladığımız malzeme ise polivinil alkoldür (PVA). PVA/HA, PVA/TiO₂ ve PVA/ZnO kompozitleri 100:1,100:5,100:10 gram oranlarında hazırlanmıştır.

Numunelerin üretimi sol-jel tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Malzeme üretiminde ilk olarak hidroksiapatit (HAP) tozları üretilmiştir. Hidroksiapatitin üretimi süresince gerçekleştirilen işlemler Şekil 7.1’de gösterilen akış diyagramında verilmiştir. ZnO tozlarının üretim aşamaları Şekil 7.2.’de, hidrotermal metodu ile üretilen TiO₂ tozlarının üretim aşamaları ise Şekil 7.3’de verilmiştir. Tozlar elde edildikten sonra 90 °C’de 100 ml deiyonize suda polivinil alkole (PVA)’a HAP, TiO₂, ZnO tozları %1, %5 ve %10 gram oranlarında katkılandırılmıştır. Bu kompozitlerin her birine 4 ml glutaraldehit eklenerek 36 saat karıştırma işlemi uygulanarak elde edilmiştir. Glutaraldehit (GA), kimyasal, termal ve mekanik stabilite geliştirmek için ve genişleme (şişme) oranını azaltmak için kompozit polimer membranı için bir çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu numunelerin kimyasal bileşimleri ise; Tablo 7,1’de HAP katkılı numuneler, Tablo 7,2’de TiO₂ katkılı numuneler, Tablo 7.3’de ise ZnO katkılı numuneler verilmiştir. Katkılandırılan tüm numuneler aynı işlemden geçmiştir. Ayrıca PVA numunesinin kimyasal bileşimi tüm tablolarda yinelenecek gösterilmiştir. Bu üç farklı kompozitlerin oluşumu süresince gerçekleşen aşamalar Şekil 7.5’de gösterilmiştir.

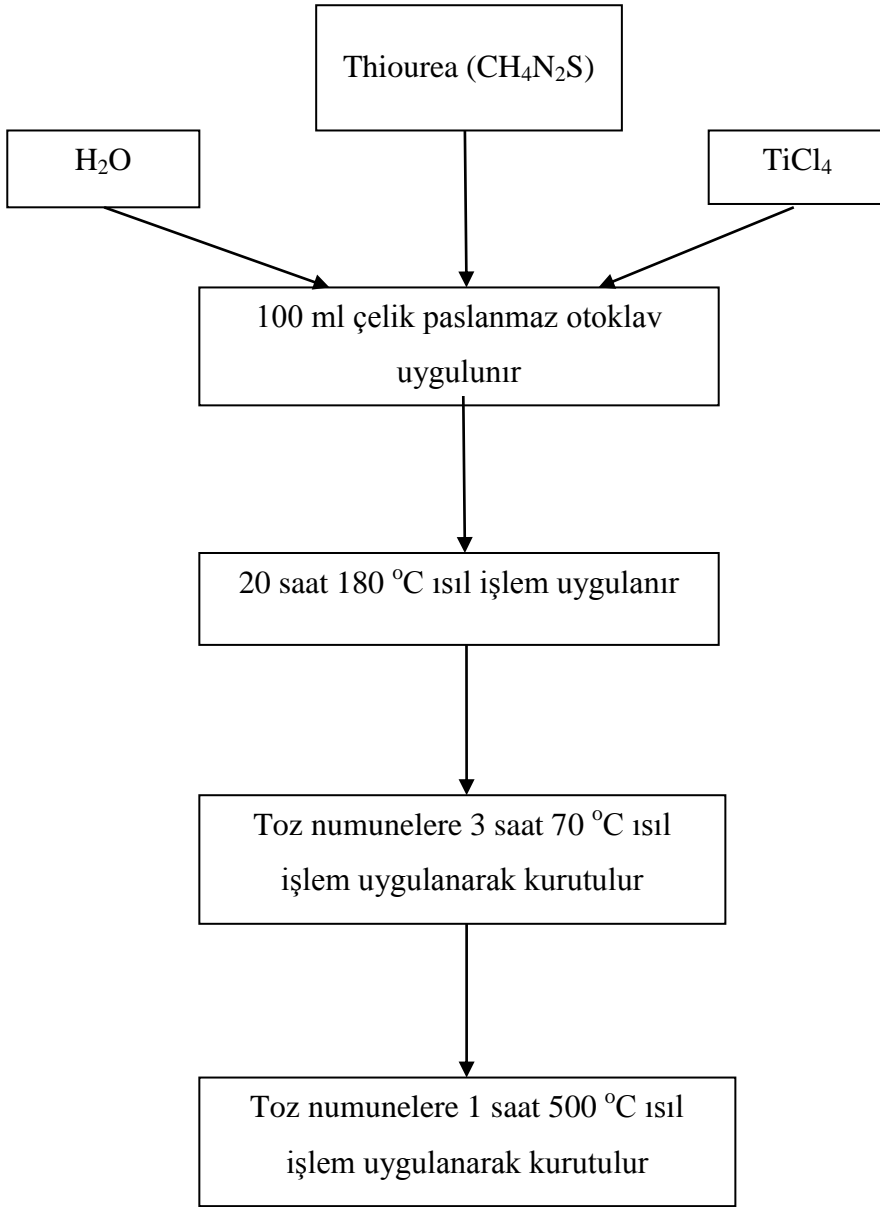


Şekil 7.1. Sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit üretiminin şematik gösterimi

Üretilen HAP numunesi için molar oranı $Ca/P=1.67$ 'dir. Bu oran hidroksiapatit yapı için karakteristik bir özelliktir.



Şekil 7.2. ZnO tozlarının hazırlanma sürecinin şematik gösterimi



Şekil 7.3. TiO₂ tozlarının hazırlanma sürecinin şematik gösterimi

Tablo 7.1. HAP katkıli PVA numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune Adı	PVA (gr)	HAP (gr)
Saf PVA	8	-
% 1 HAP katkıli	8	0,08
% 5 HAP katkıli	8	0,4
% 10 HAP katkıli	8	0,8

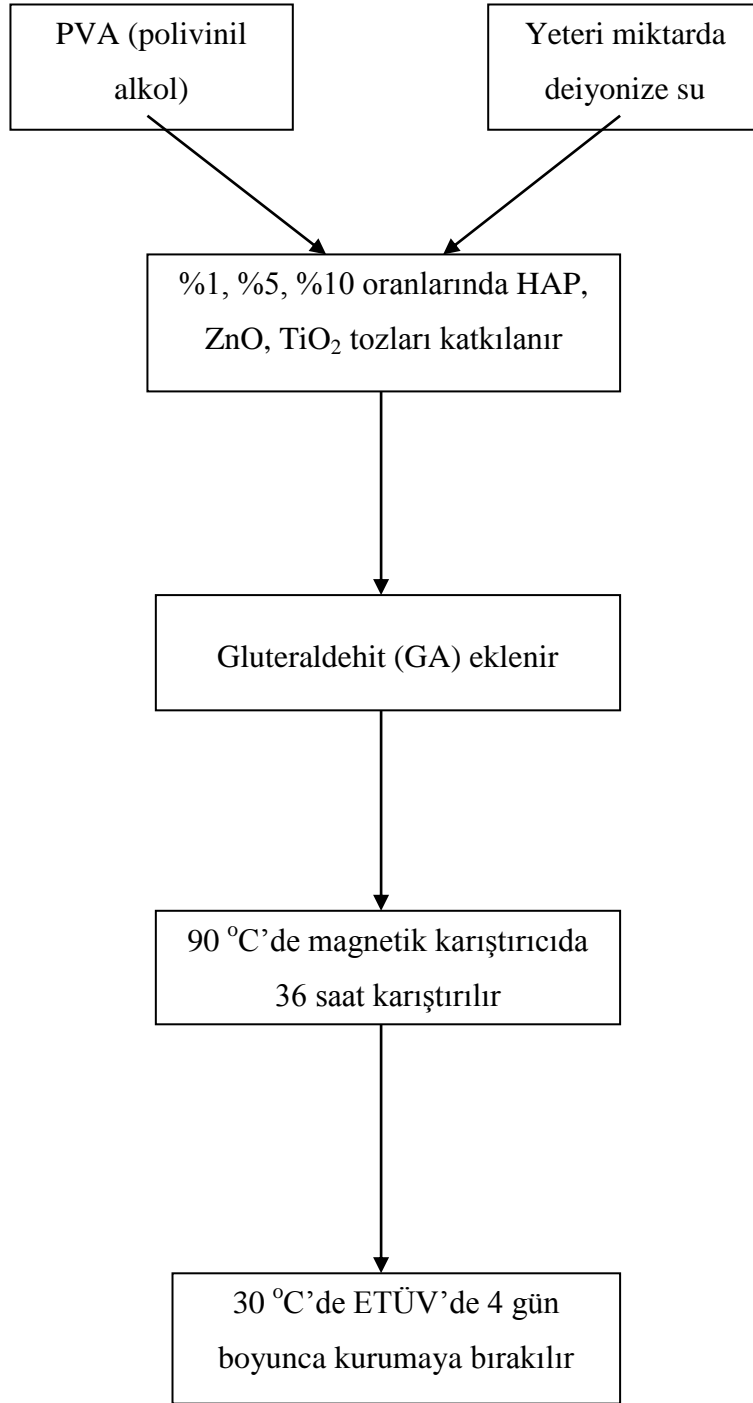
Tablo 7.2. TiO₂ katkıli PVA numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune Adı	PVA (gr)	TiO₂ (gr)
Saf PVA	8	-
% 1 TiO ₂ katkıli	8	0,08
% 5 TiO ₂ katkıli	8	0,4
% 10 TiO ₂ katkıli	8	0,8

Tablo 7.3. ZnO katkıli PVA numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune Adı	PVA (gr)	ZnO(gr)
Saf PVA	8	-
% 1 ZnO katkıli	8	0,08
% 5 ZnO katkıli	8	0,4
% 10 ZnO katkıli	8	0,8

Yukarıdaki tablolarda belirtilen kimyasal bileşimlere sahip numunelerin üretim safhaları, Şekil 7.5’de gösterilen akış diyagramı ile verilmiştir. Şekil 7.4’te ise jellerin hazırlandığı manyetik karıştırıcı verilmiştir.



Şekil 7.5. PVA/HAP, PVA/ZnO, PVA/TiO₂ kompozitlerinin hazırlanma sürecindeki aşamaların şematik gösterimi

Şekil 7.5'deki akış diyagramındaki işlem sırası takip edilerek elde edilen plastik şeklindeki polimer numuneler eni 0.5 cm, boyu 4 cm olarak yassı çubuklar şeklinde kesilmiştir. Her farklı katkı oranı için ayrı ayrı şekil hatırlama testi uygulanmış ve diğer ölçümler alınmıştır.

7.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülemeleri ve Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) Analizleri

Elde edilen tüm numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülemeleri ve enerjidağılımlı X-ışını (EDX) analizleri, JEOL JSM 7001F elektron mikroskobu ve buna bağlıOxford INCAx-actdetektörü vasıtasıyla yapılmıştır.

Daha önceden hazırlanan numunelerin yüzeyleri Denton Vacuum Desk V cihazı ile temizlenip, buna müteakip 1 dk boyunca altın ile kaplanarak SEM incelemeleri yapılmış ve inceleme yapılan yüzeyler üzerinden EDX analizleri alınmıştır.

7.1.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrumu Ölçümleri

Tüm numunelerin IR spektrumları $550-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çekilmiştir.

7.1.3. UW-Görünür Bölge Spektroskopi Ölçümleri

Numunelerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon (soğurma) (A), transmittans (geçirgenlik) (T) ve reflektans (yansıma) (R) değerleri 200 nm ile 3600 nm aralığındatarama bölgesi olan UV-3600 PC UV-VIS Spektrofotometre cihazıile,200 nm ile 1200 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

7.1.4. Termal Analiz Ölçümleri (DSC Analizi)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

Tüm numuneler için DSC ölçümleri azot ortamında $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ başlangıç sıcaklığından $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ aralıklarla ölçülmüştür. Bu değer ZnO katkılı PVA numuneleri için $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlatılmıştır.

7.1.5. Şekil Hatırlama Özellikleri

7.1.5.1. Şekil Hatırlama Testi

Elde edilen 3 farklı katkılı polimer numuneleri için şekil hatırlama testi uygulanmıştır. Katkılandırma oranlarına göre numunelerin eski şekillerine dönme miktarları gözlemlenmiştir. Bu testi uygulamak için aşağıdaki basamaklar takip edilmiştir;

1. Üretilen polimer numunesine ilk şekil verilir.

2. Hazırlanan numuneler Tg sıcaklığının 45 °C üzerinde ısıtılır. PVA için Tg sıcaklığı 85 °C'dır.
3. 130 °C'de 5 dakika ısıtıldıktan sonra deforme edilir (yeni şekil verilir).
4. Deforme edilmiş numuneler buzdolabında 5 dakika süreyle soğutulur.
5. Daha sonra bu numuneler Tg sıcaklığının 65 °C üzerinde ısıtıldığında ilk şekline döndüğü görülür.
6. Şekil hatırlama testinin tüm aşamaları resimlenmiştir.

7.1.5.2. Geri Dönüşüm Oranı Ölçümü

Tüm numuneler PVA'nın Tg değerinin 45 °C üzerinde deforme edilmiştir. Daha sonra deforme edilen numunelerin Tg sıcaklığının 65 °C üzerindeki sıcaklıkta deforme şeklinin geri dönüşüm oranı, zamana bağlı olarak açığı değerleri ölçülerek hesaplanmıştır.

7.2. Malzemelerin Karakterizasyonu ve Ölçüm Sonuçları

7.2.1. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları

Tüm numuneler için farklı büyütme oranlarında alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve bu fotoğraflar içinde de 30000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsüne ait enerji dağılımı X-ışını (EDX) spektrumu analiz sonuçları verilmiştir.

HAP tozlarına ait dört farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülemeleri Şekil 7.6'da ve bunlara ait EDX spektrum desenleri, analiz sonuçları ile birlikte Şekil 7.7'de verilmiştir.

Katkısız PVA numunesine ait üç farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülemeleri Şekil 5.8'de ve bunlara ait EDX spektrum desenleri, analiz sonuçları ile birlikte Şekil 7.9'de verilmiştir.

%1, %5, %10 HAP katkılı PVA numunelerine ait 3 farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları Şekil 7.10, Şekil 7.12 ve Şekil 7.14'de yine bunların EDX analizi sonucunda elde edilen spektrum desenleri ve analiz sonuçları Şekil 7.11, Şekil 7.13 ve Şekil 7.15'de verilmiştir.

Aynı gram oranlarındaki ZnO katkılı PVA numunelerine ait yine 3 farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülemeleri Şekil 7.16, Şekil 7.18 ve Şekil 7.20'de EDX analiz sonuçları Şekil 7.17, Şekil 7.19 ve Şekil 7.21'de verilmiştir.

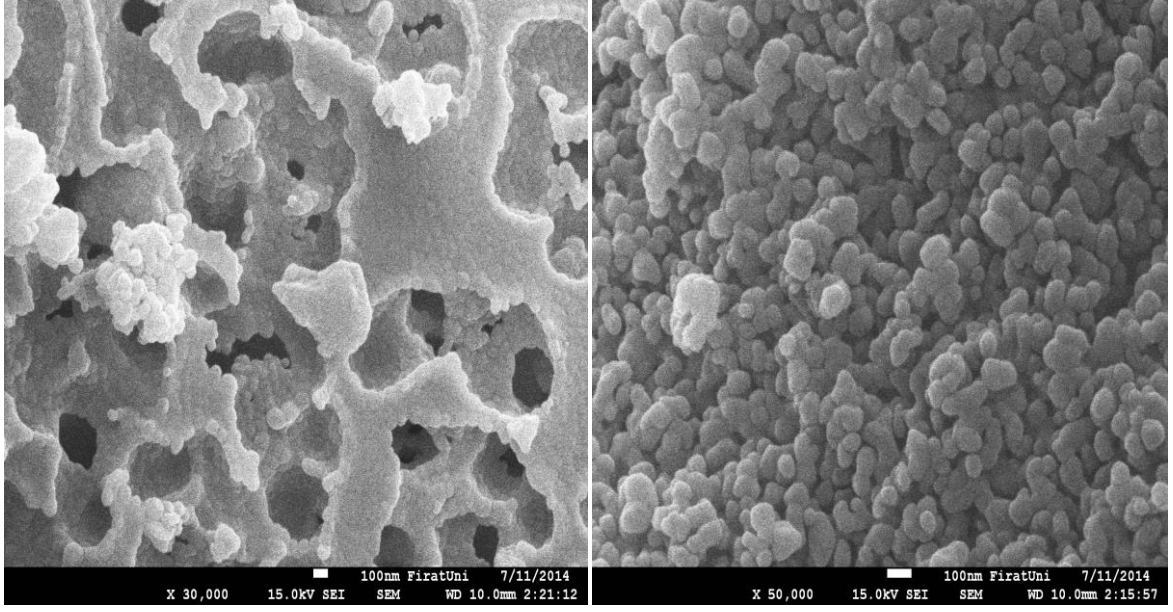
Son olarak aynı gram oranlarındaki TiO₂ katkılı PVA numunelerine ait görüntülemeler Şekil 7.22, Şekil 7.24 ve Şekil 7.26'de EDX analiz sonuçları Şekil 7.23, Şekil 7.25 ve Şekil 7.27'de verilmiştir.

PVA numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde; birkaç mikrometreyi aşmayan parçacıklardan ve fiberlerden (mikro tüpler) oluştuğu görülmektedir. EDX analizi sonucunda C ve O oranları sırasıyla yaklaşık %80 ve %20 olarak bulunmuştur.

HAP katkılı PVA numunelerine bakıldığında; HAP/PVA yüzey mikroyapısını göstermektedir. Açık bir şekilde görülmektedir ki HAP parçacıkları her yerde mevcuttur ve PVA polimer matrisi içinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Katkılama oranı arttıkça bu özelliklerinde arttığı gözlenmektedir. EDX analiz sonuçlarına göre; katkılama oranının yaklaşık değerler olduğu gözlenmektedir.

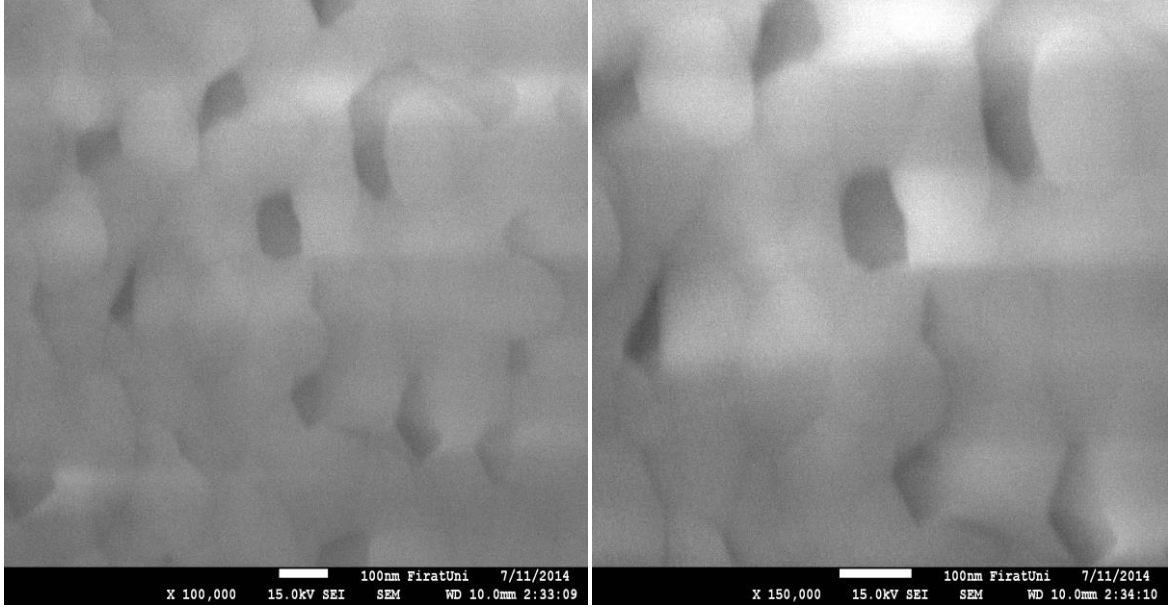
ZnO katkılı PVA numunesi incelendiğinde; ZnO/PVA nano fiberlerite tek düze yapı şeklini onaylamaktadır. EDX spektrumlarında; katkıleme konsantrasyonu arttığında oksijen ve çinko içeriğinde artış görülmektedir. Karbon, oksijen ve çinko elementlerinin varlığı da spektrumlarda görülmektedir.

Son olarak TiO₂ katkılı PVA numuneleri incelendiğinde; farklı büyütme oranlarında verilen numunelerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Bu PVA/TiO₂ bileşik polimer numunesinin yüzey morfolojisi PVA-TiO₂ kümelerinin birçok farklı boyutlarını veya rasgele üst yüzeyi üzerine dağıtılan parçaları göstermektedir. EDX sonuçlarına göre ise; katkılama oranı arttıkça Ti oranının arttığı görülmektedir.



(a)

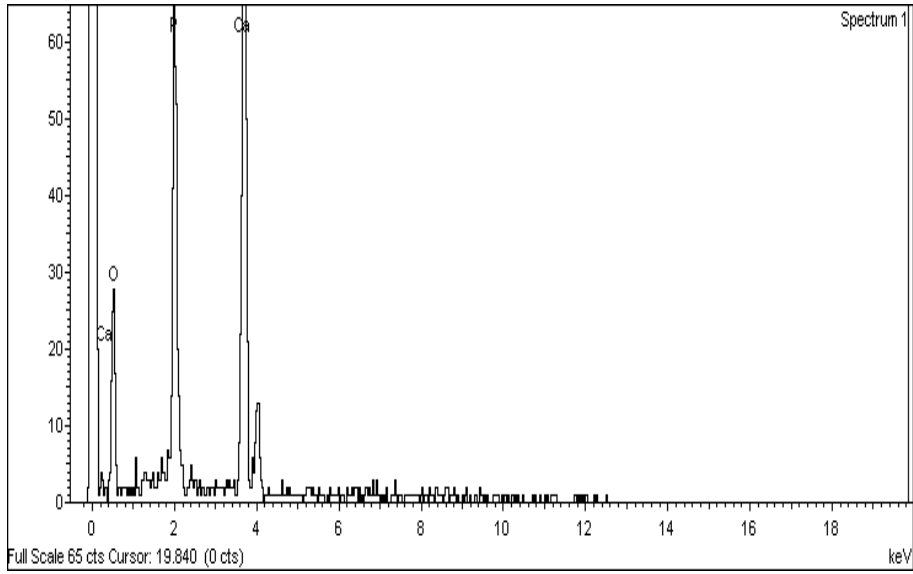
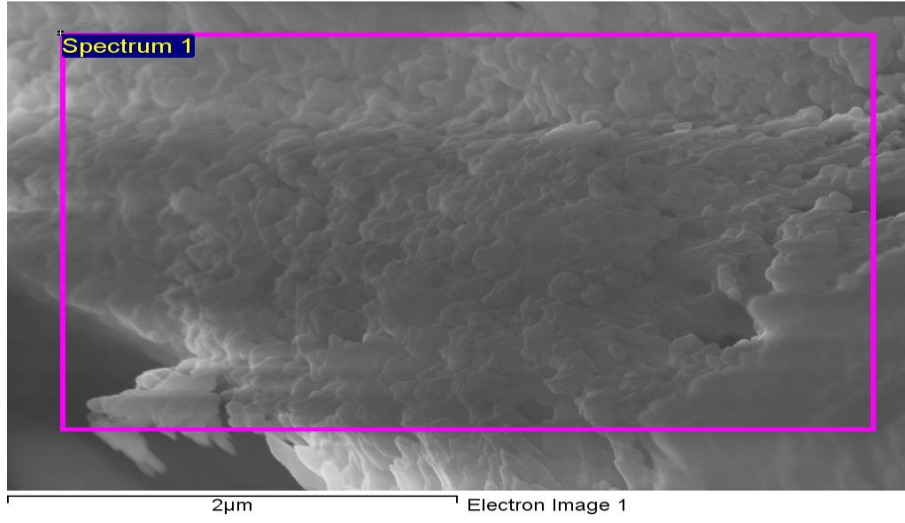
(b)



(c)

(d)

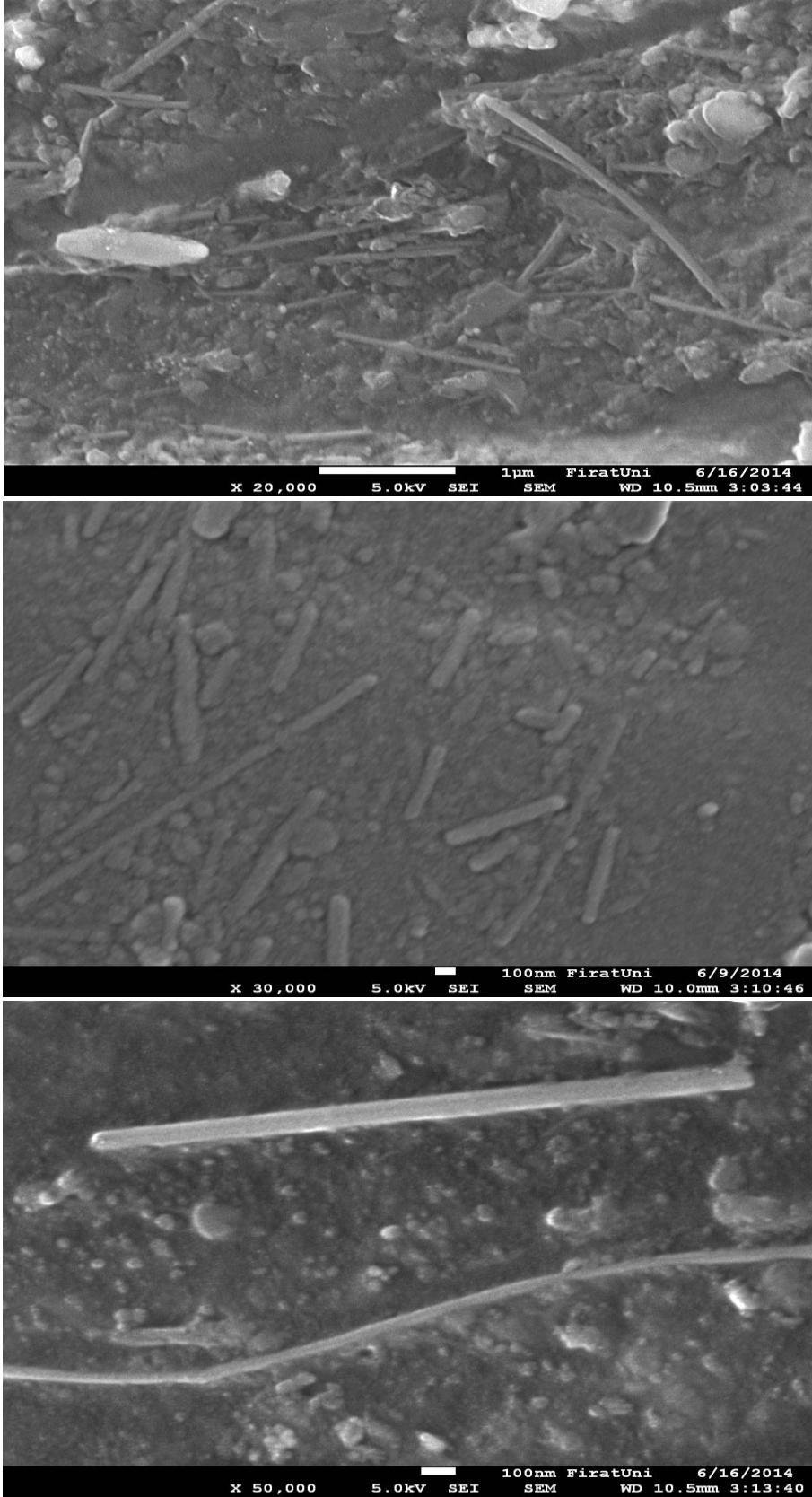
Şekil 7.6. Saf HAP numunesinin a) 30000X büyütme oranı b) 50000X büyütme oranı c) 100000X büyütme oranı d) 150000X büyütme oranı ile SEM görüntüleri



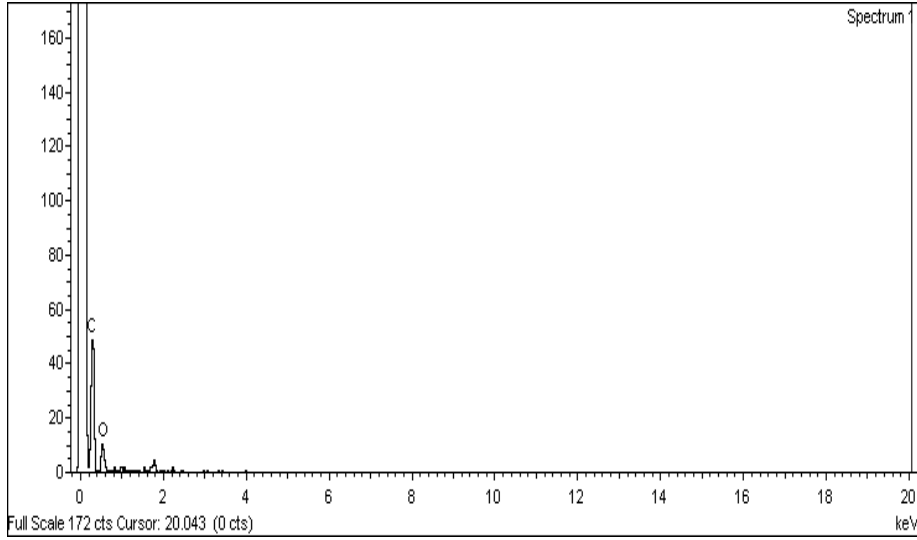
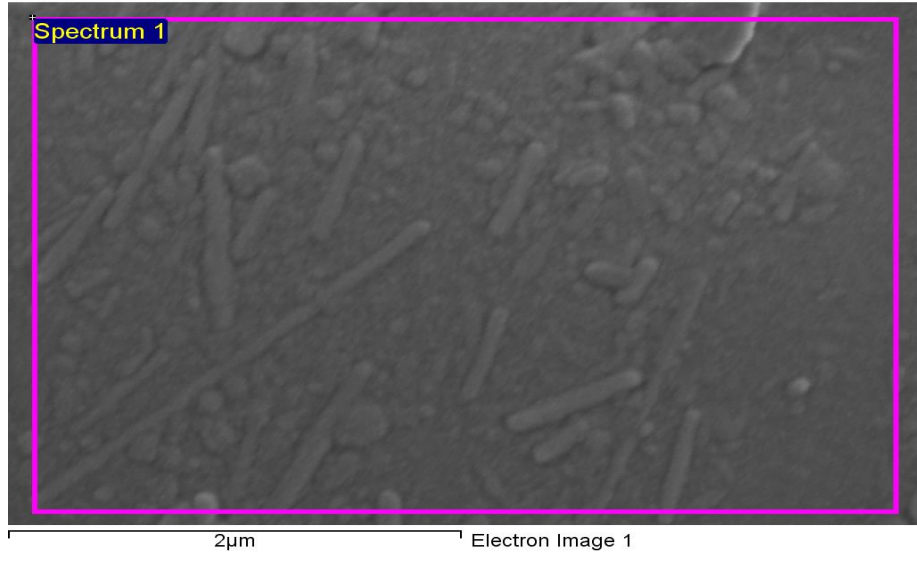
Şekil 7.7.HAP numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.4. Şekil 7.7’de verilen EDX spektrum sonucu

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
O	40.46	60.73
P	19.47	14.74
Ca	40.07	24.63
Toplam	100	100



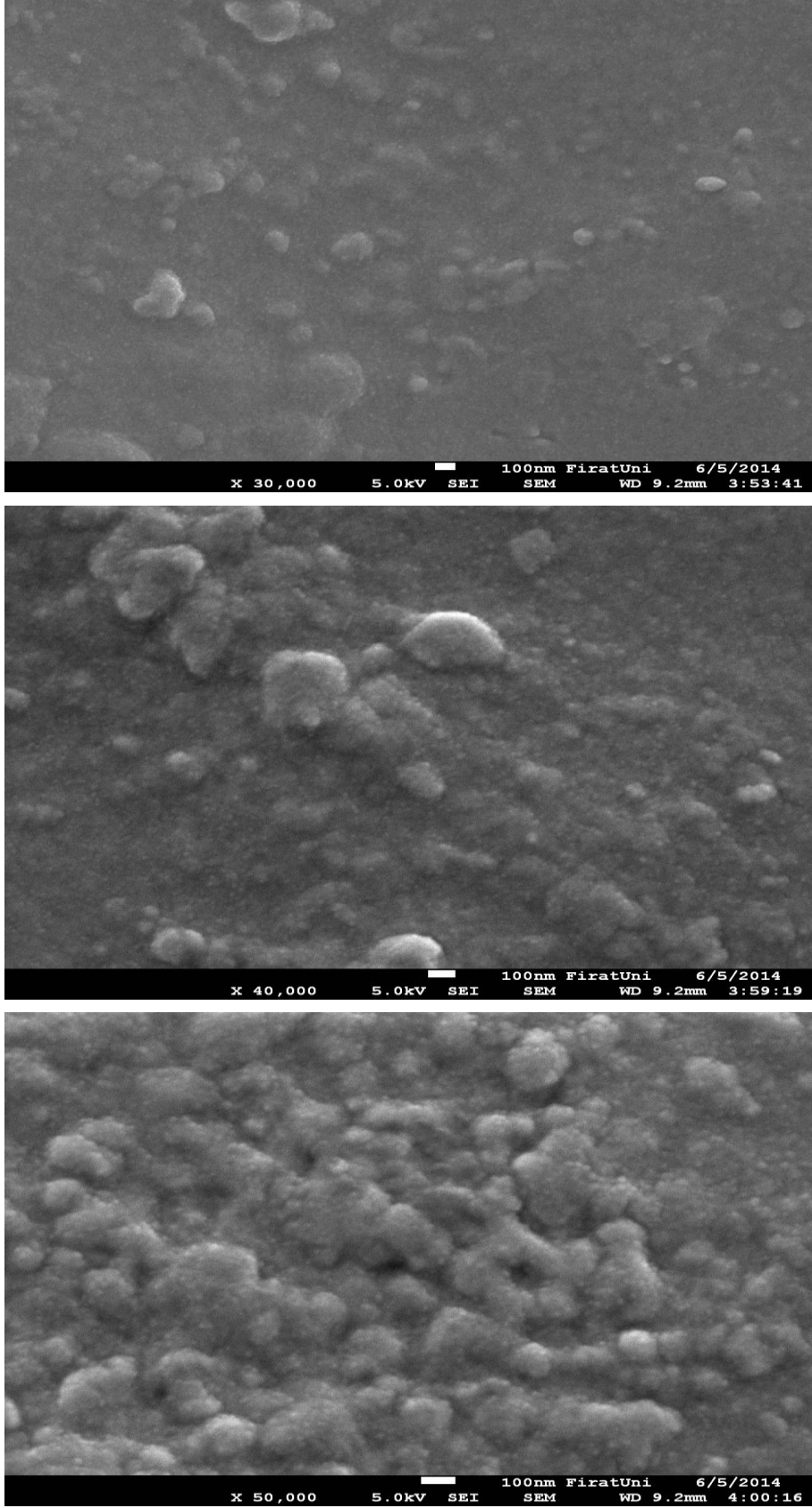
Şekil 7.8. PVA numunesinin yüzey yapısını gösteren 20000X, 30000X ve 50000X büyütme oranlarıyla SEM görüntüleri



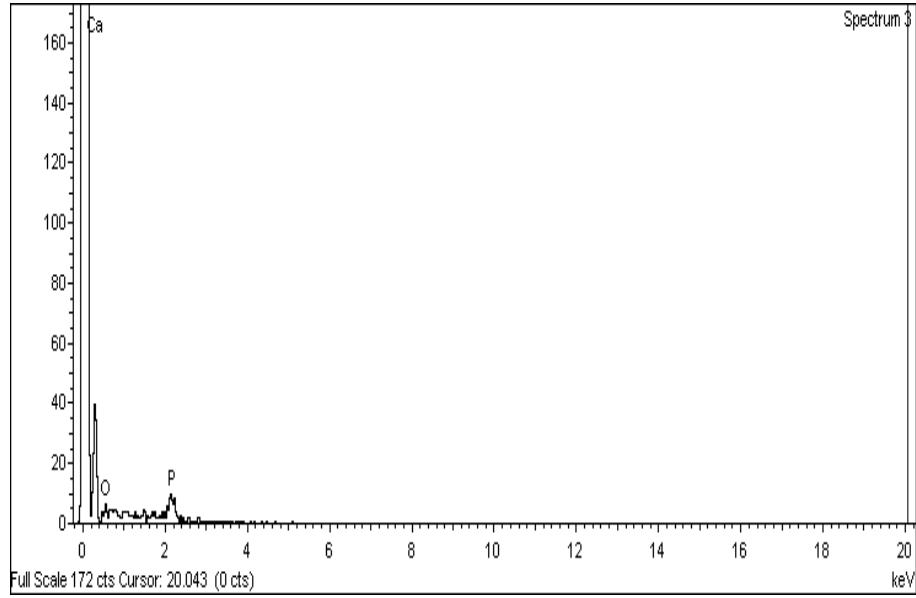
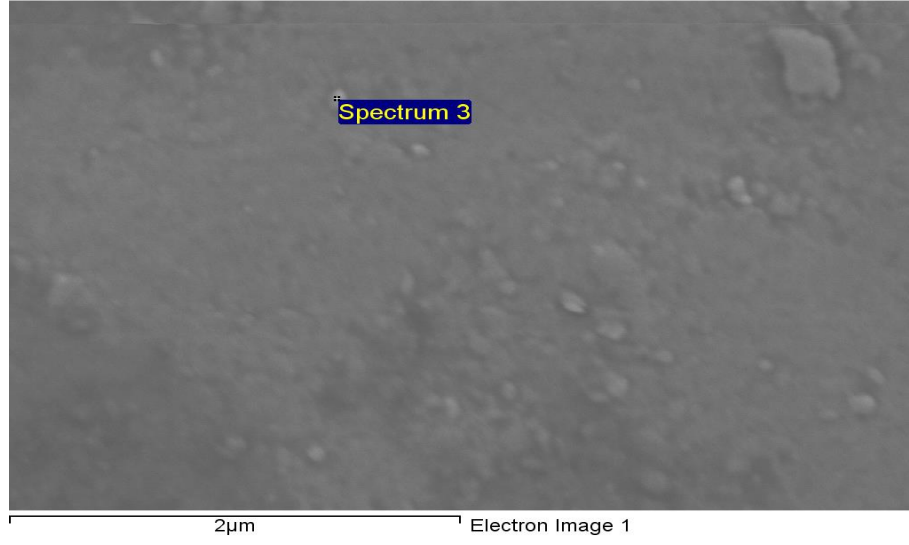
Şekil 7.9.Katkısız PVA numunesinin 30000X büyütme oranında alınan EDX spektrumu

Tablo 7.5. Şekil7.9’de gösterilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	81.71	85.62
O	18.29	14.38
Toplam	100	100



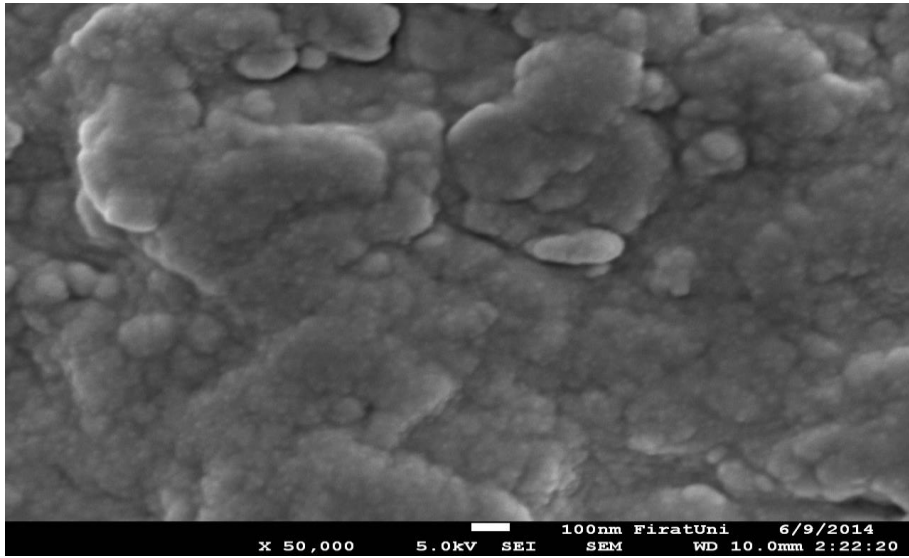
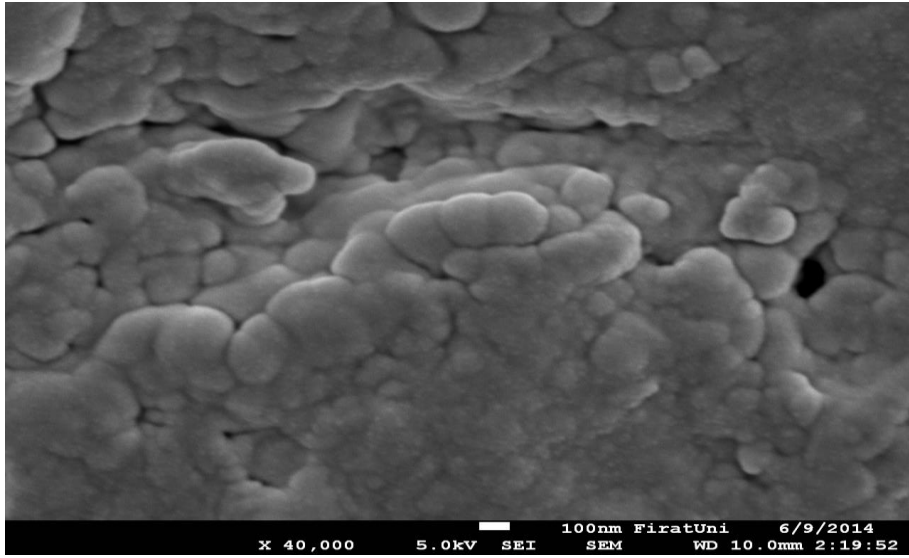
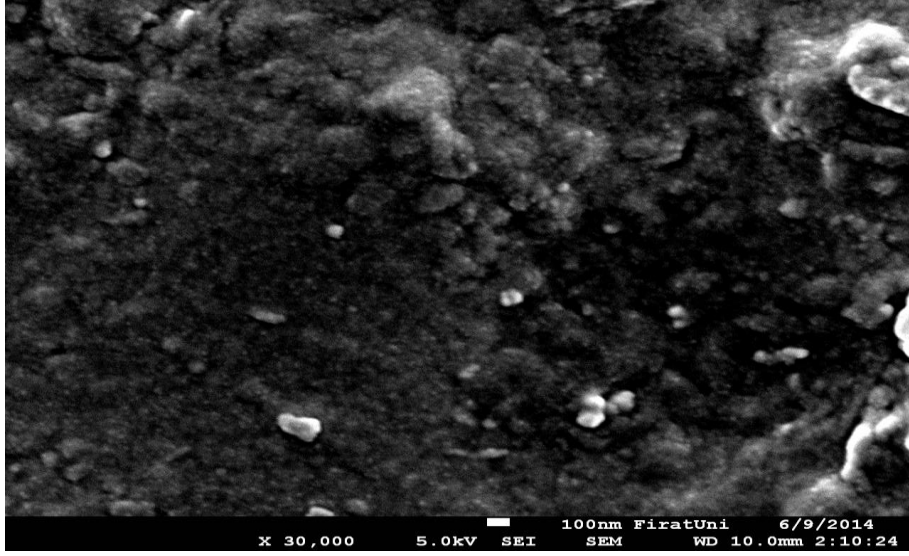
Şekil 7.10. %1 HAP katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarıyla SEM görüntüleri



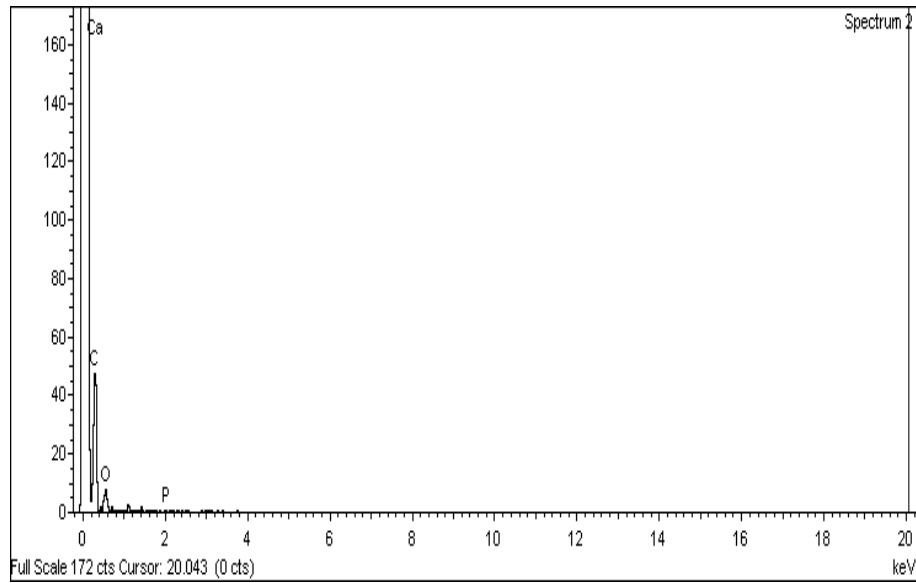
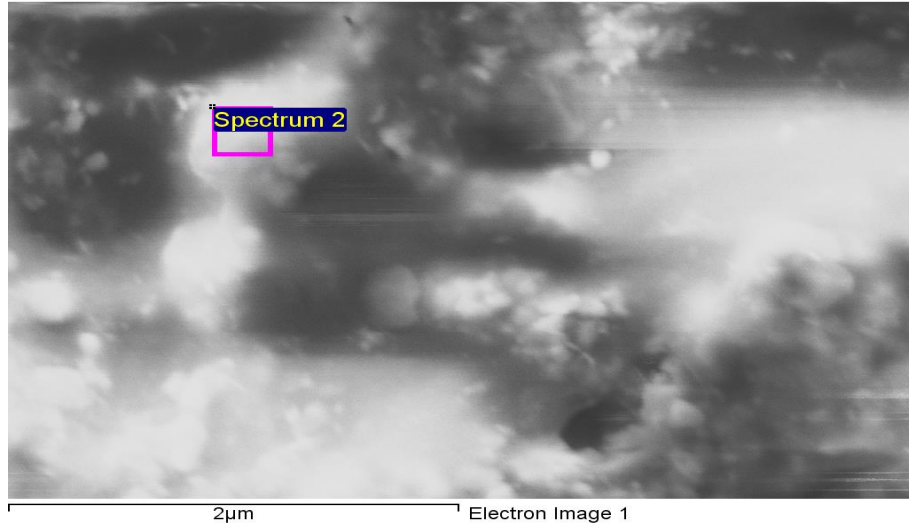
Şekil 7.11. %1 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX analizi

Tablo 7.6. Şekil 7.11’da verilen EDX spektrum sonucu

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
Ca	61.15	52.75
P	37.90	43.15
O	1.95	4.10
Toplam	100	100



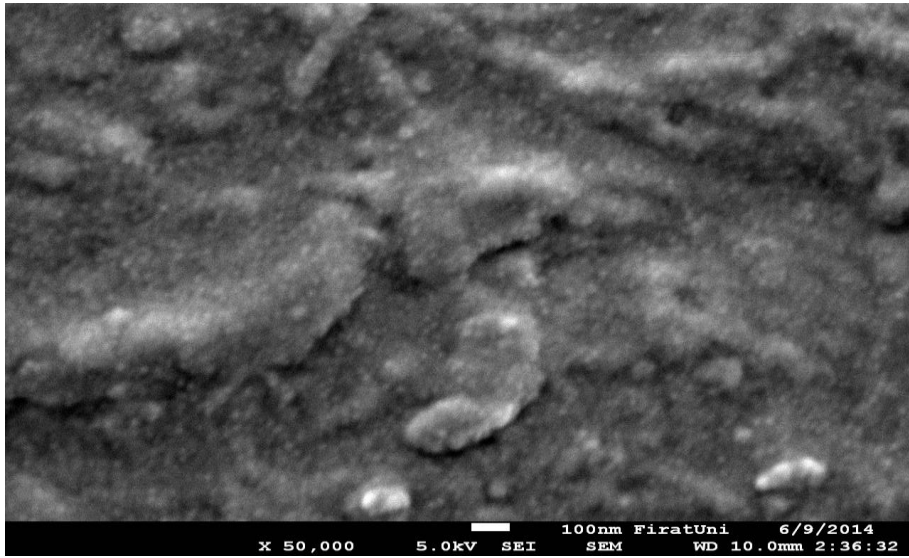
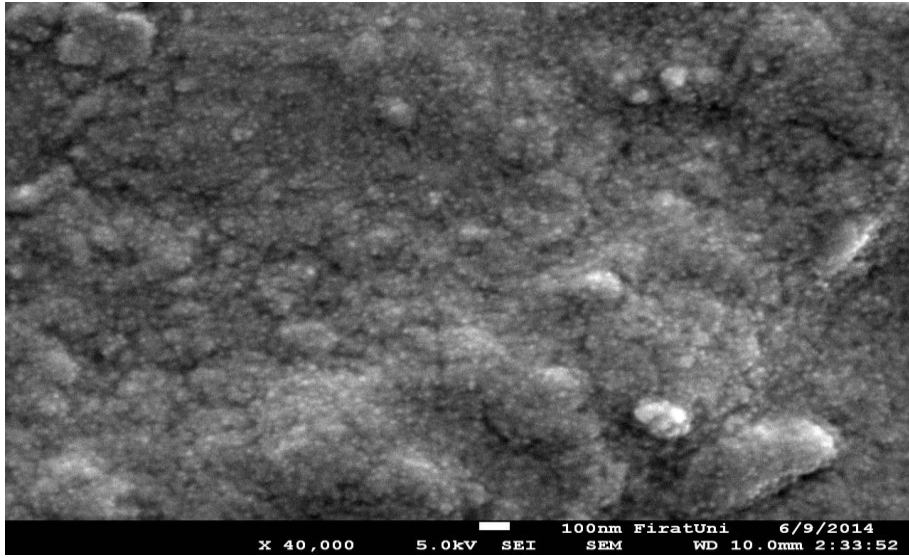
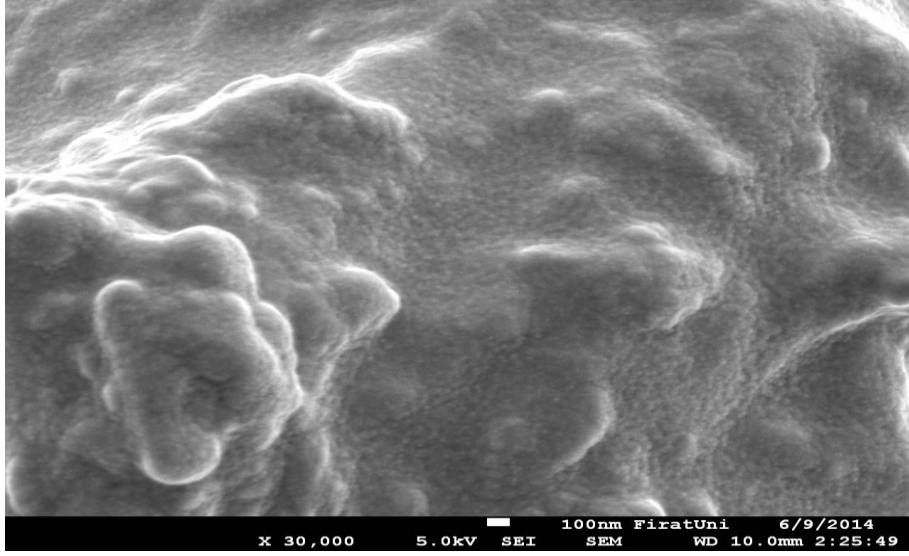
Şekil 7.12. %5 HAP katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



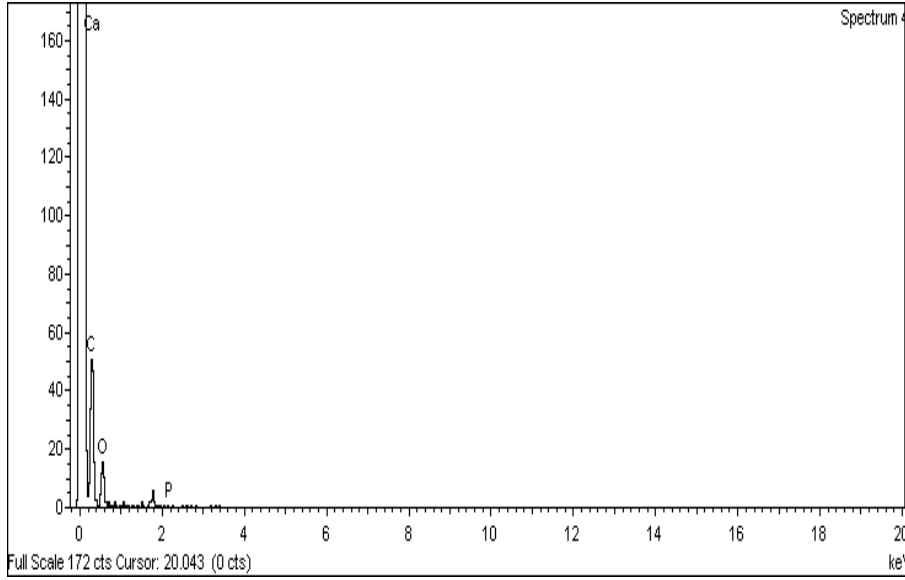
Şekil 7.13. %5 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.7. Şekil 7.13 'de verilen EDX spektrum sonucu

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
Ca	7.46	2.46
P	0.97	0.41
C	78.72	86.52
O	12.85	10.61
Toplam	100	100



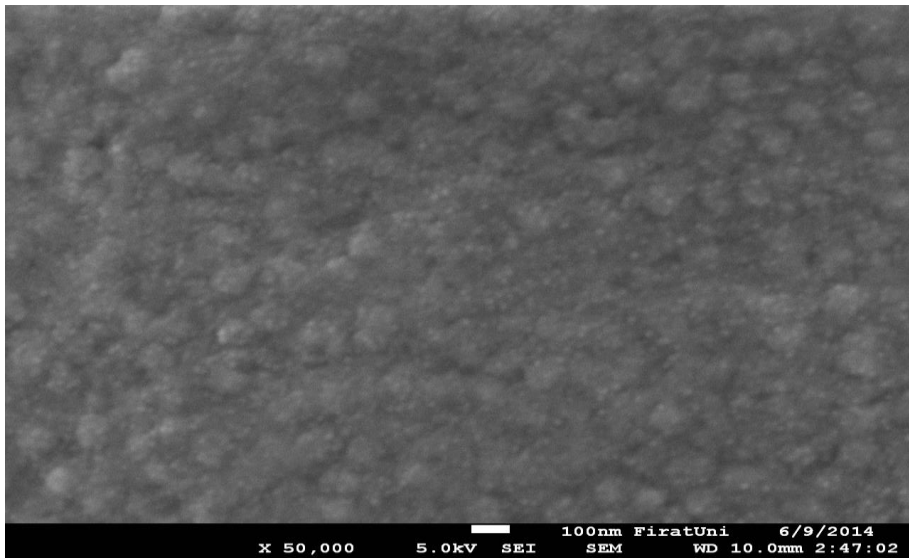
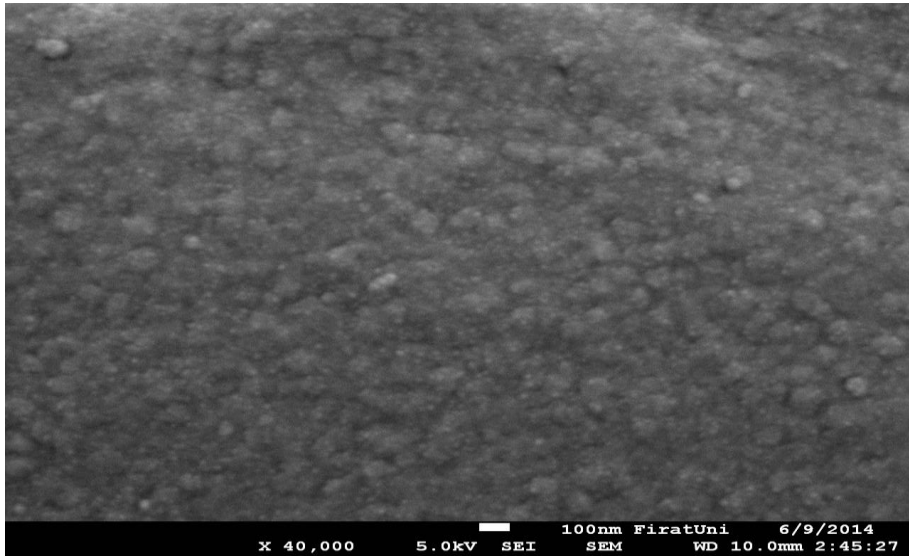
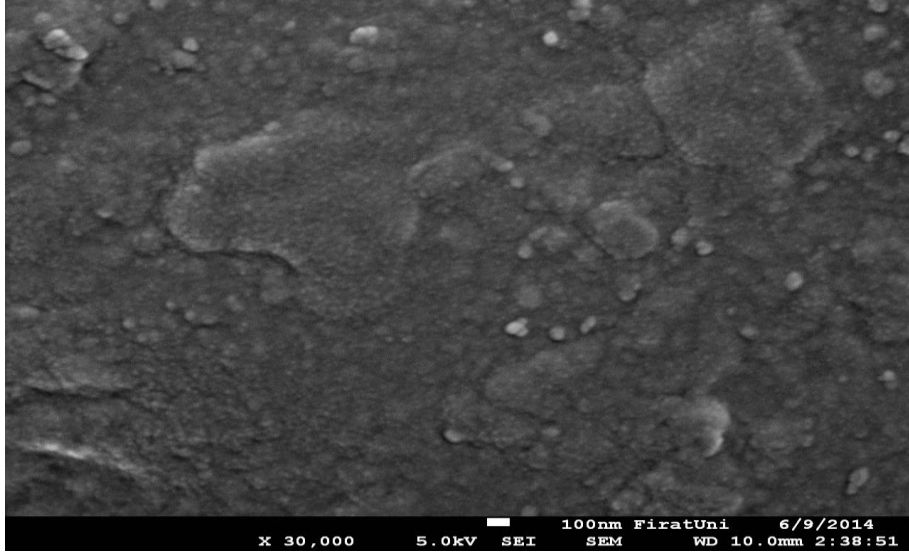
Şekil 7.14. %10 HAP katkı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



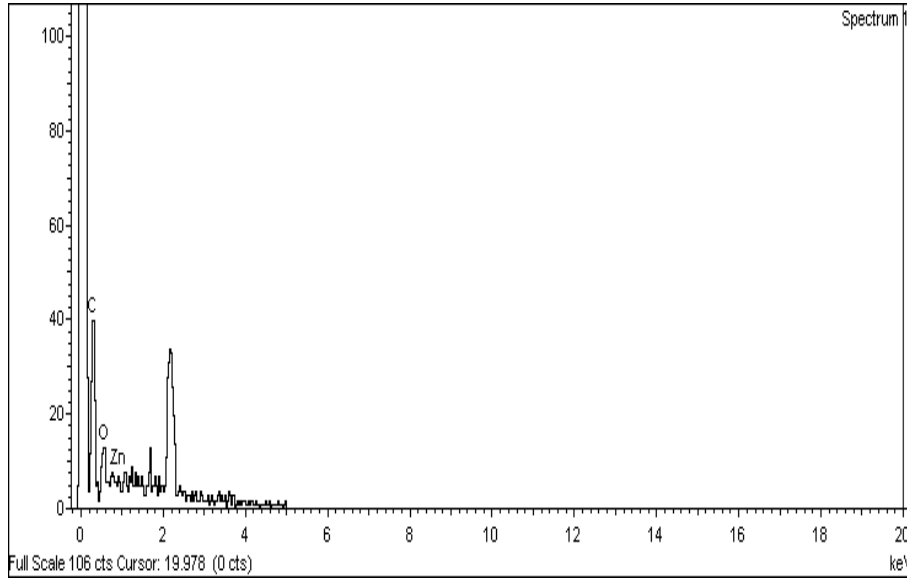
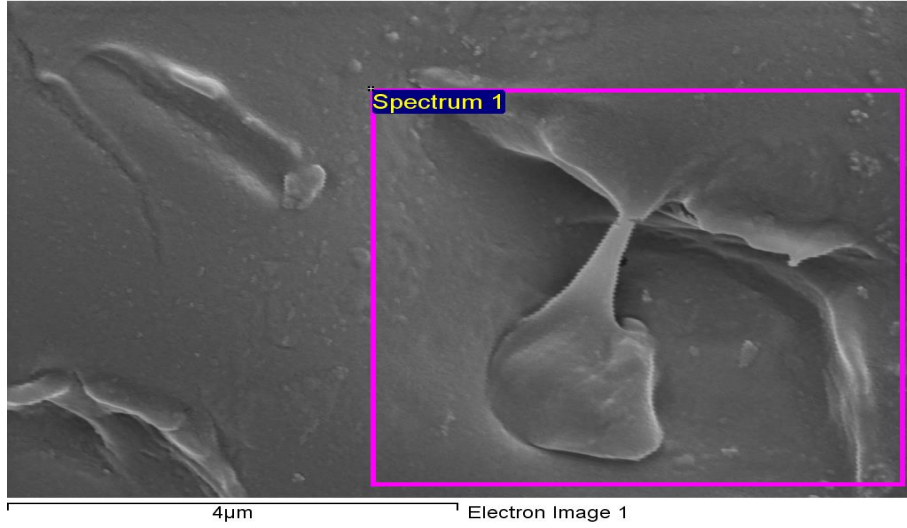
Şekil 7.15. %10 HAP katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.8. Şekil 7.15’de verilen EDX spektrum sonucu

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	73.34	78.96
O	25.37	20.51
P	1.25	0.52
Ca	0.04	0.01
Toplam	100	100



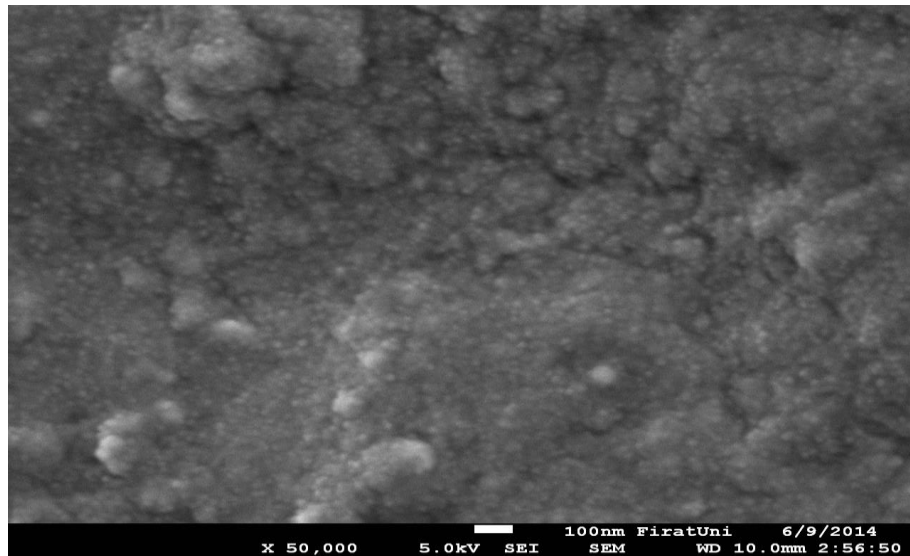
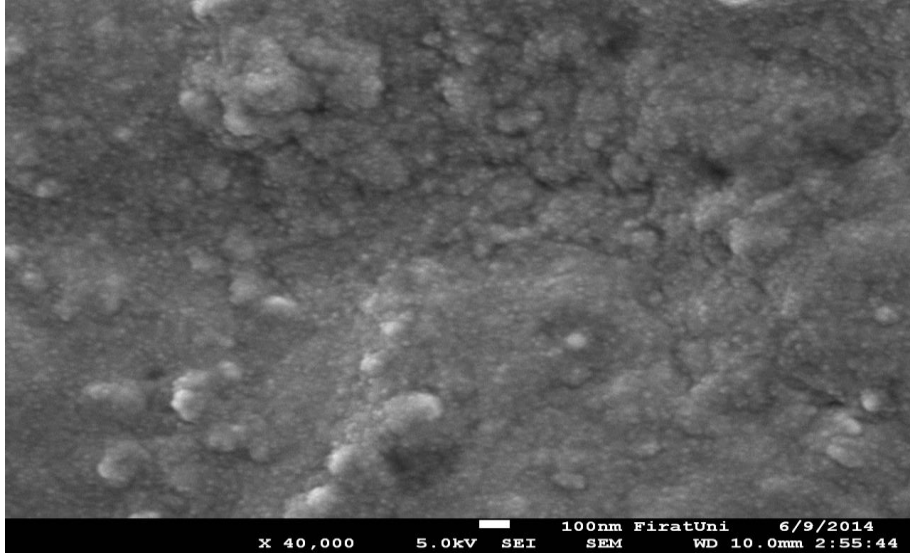
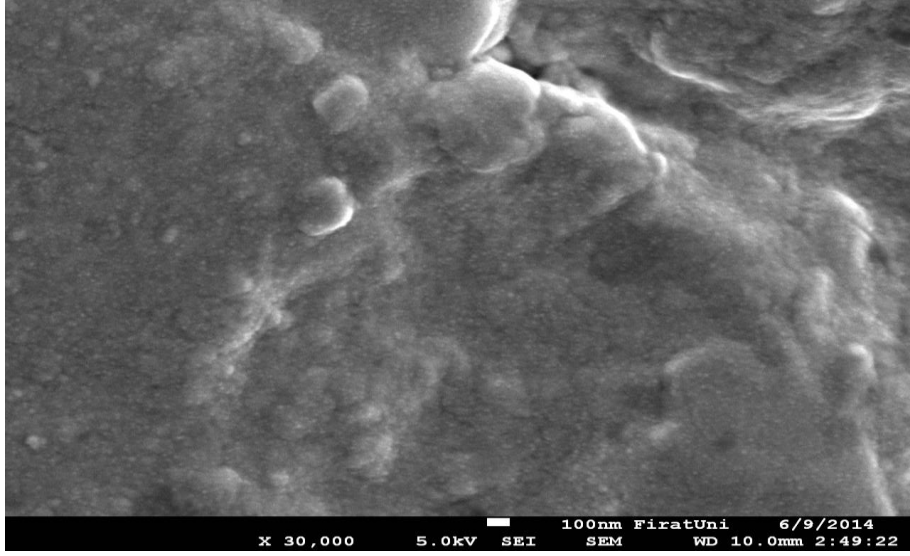
Şekil 7.16.%1 ZnOkatkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



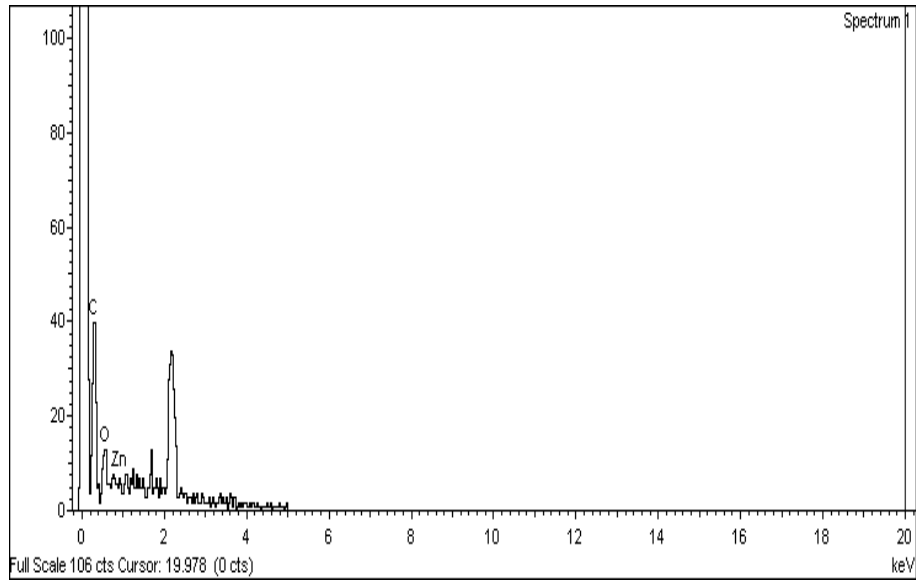
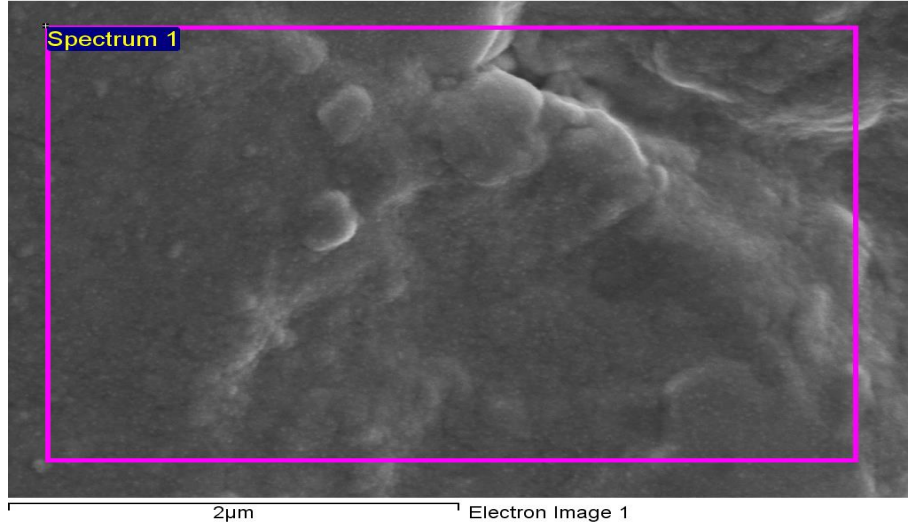
Şekil 7.17.%1 ZnOkatkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.9. Şekil 5.17’te verilen EDX spektrum sonucu

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	78.07	83.90
O	19.32	15.59
Zn	2.61	0.52
Toplam	100	100



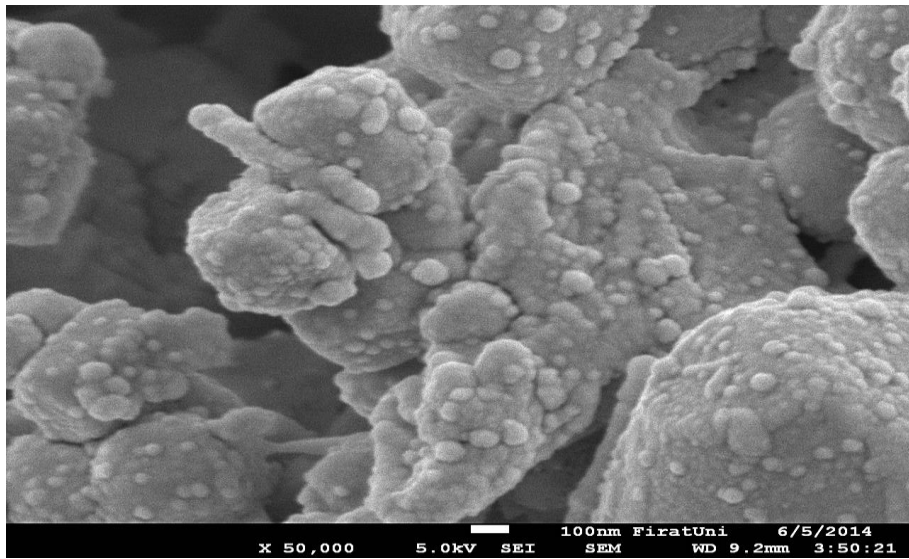
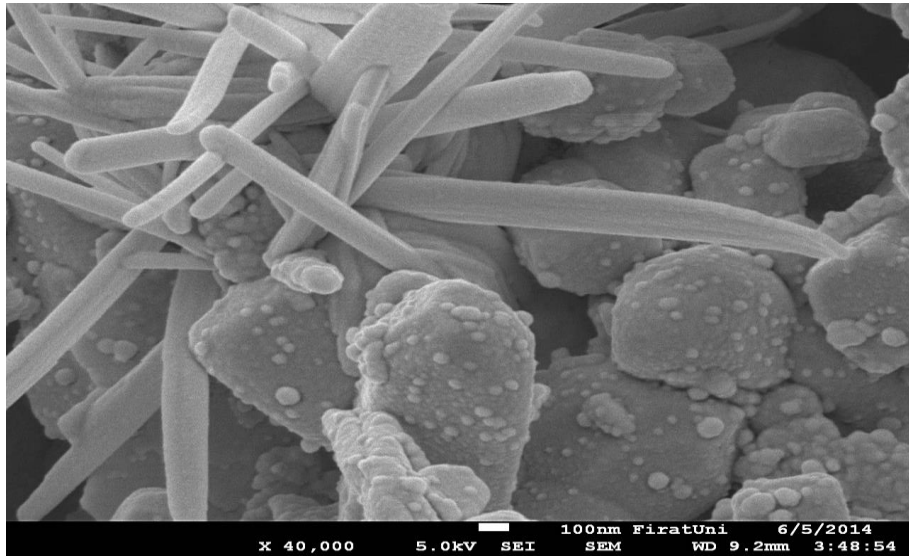
Şekil 7.18. %5 ZnO katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



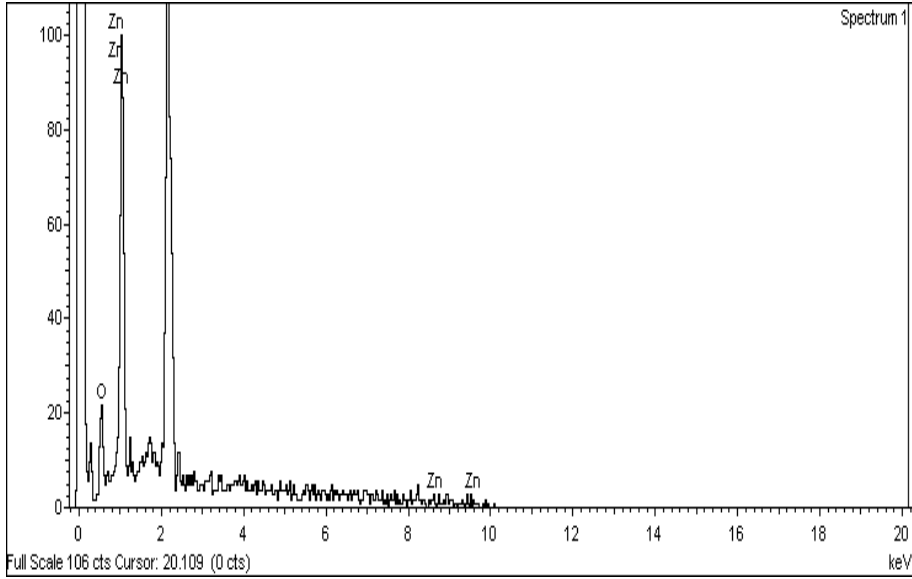
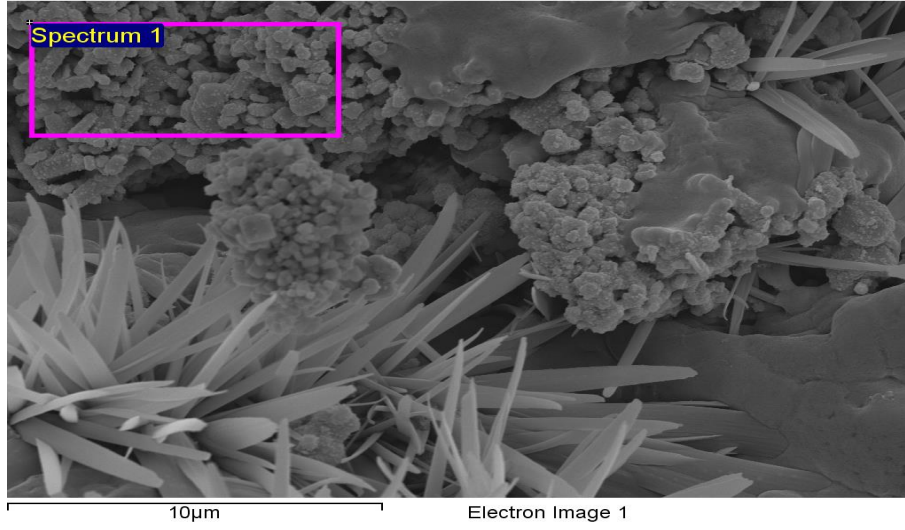
Şekil 7.19. %5ZnO katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.10. Şekil 7.19 'de verilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	77.02	83.87
O	20.38	15.61
Zn	2.60	0.52
Toplam	100	100



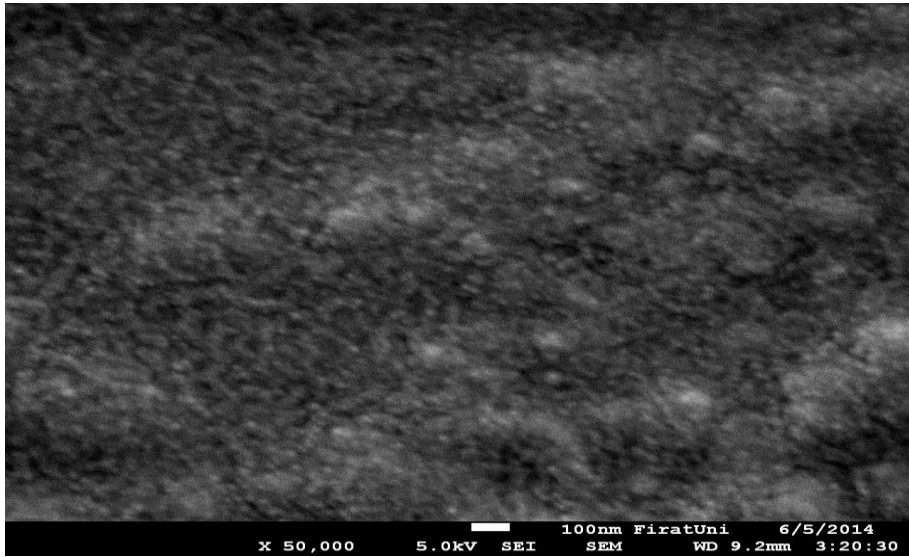
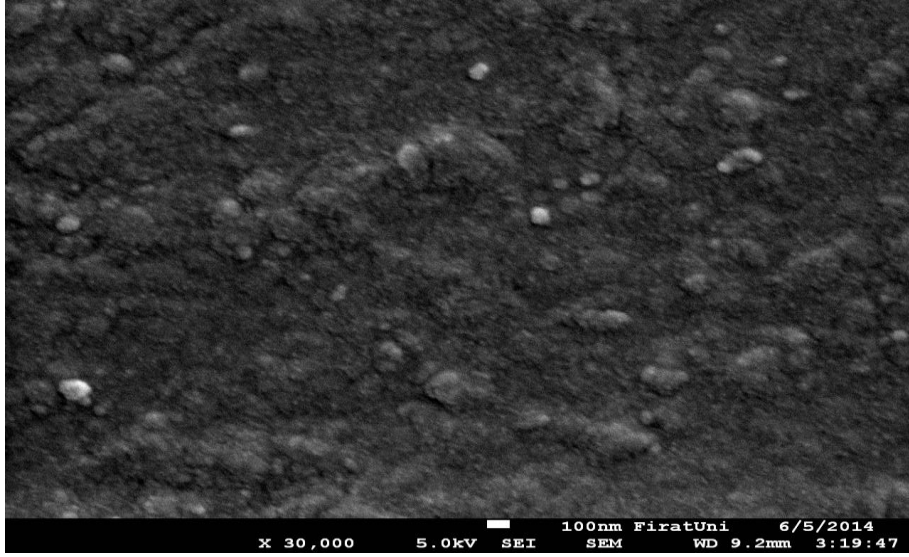
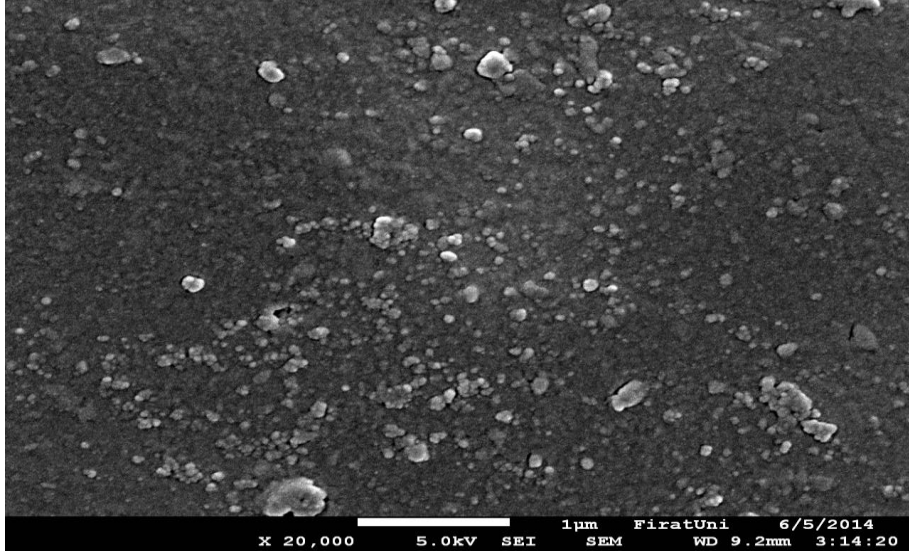
Şekil 7.20. %10 ZnOkatkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



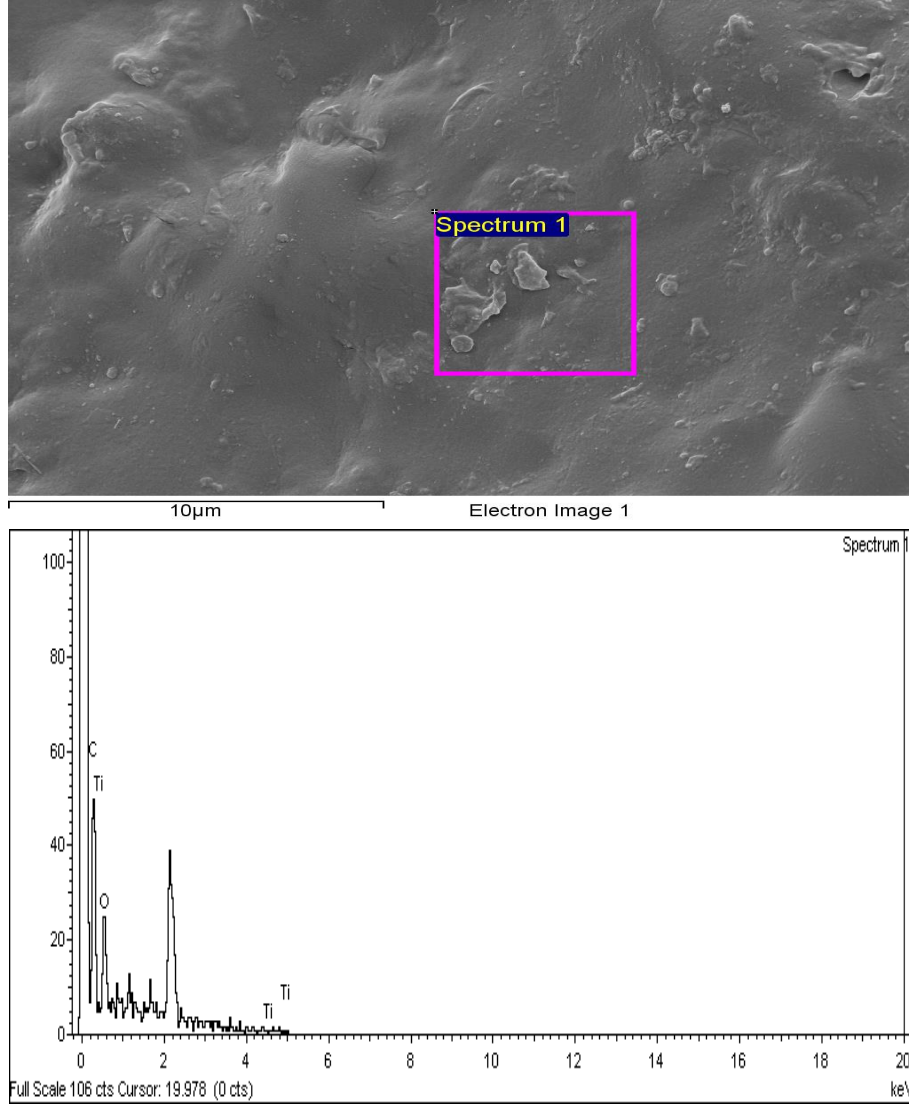
Şekil 7.21.%10 ZnO katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.11. Şekil 7.21’da verilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
O	18.58	48.25
Zn	81.42	51.75
Toplam	100	100



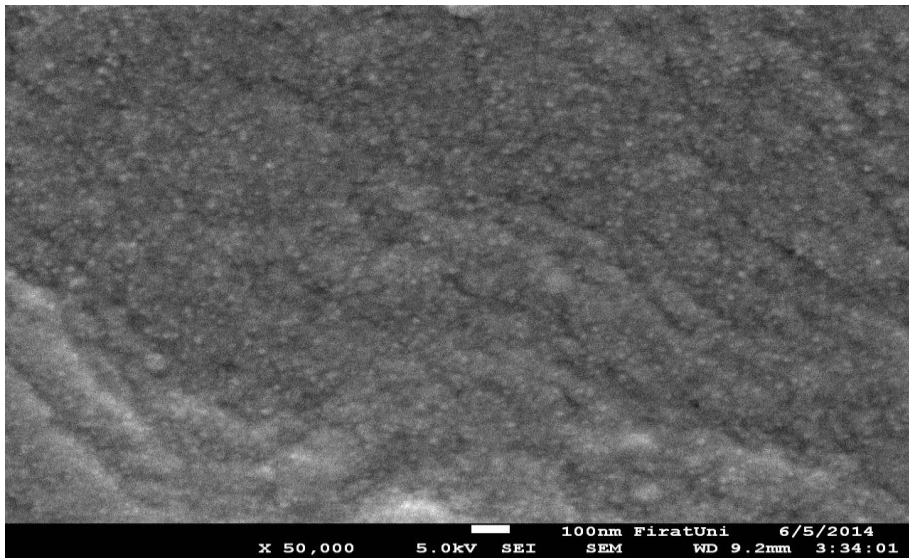
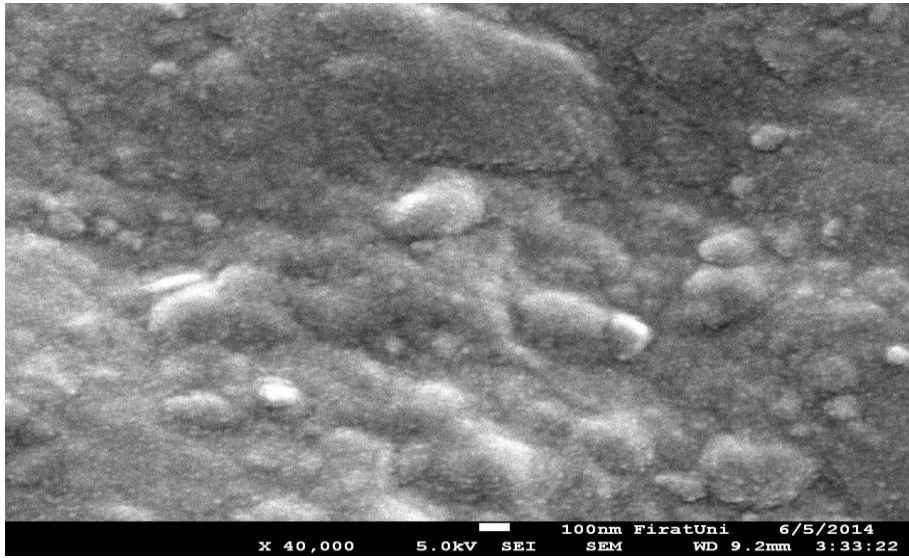
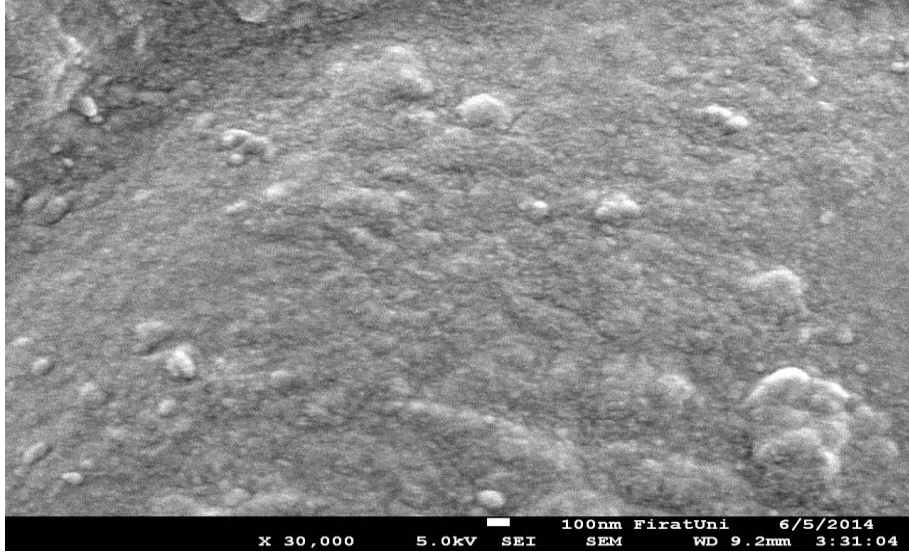
Şekil 7.22. %1 TiO₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



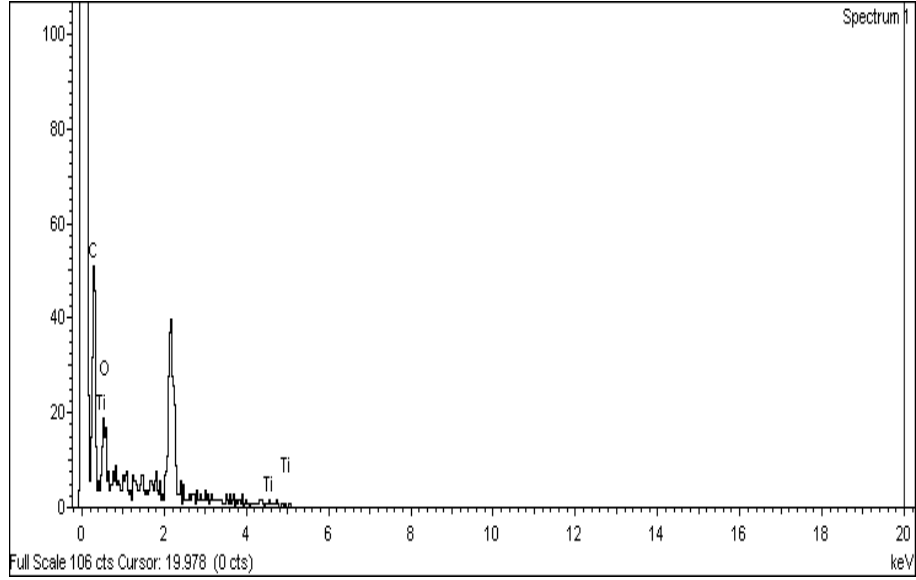
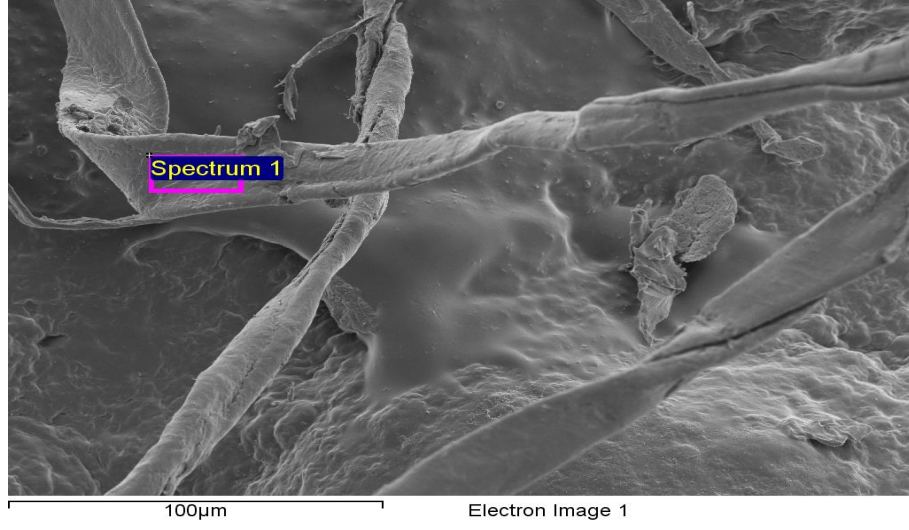
Şekil 7.23. %1TiO₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.12. 7.23’de verilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	42.01	62.33
O	21.69	24.16
Ti	36.30	13.51
Toplam	100	100



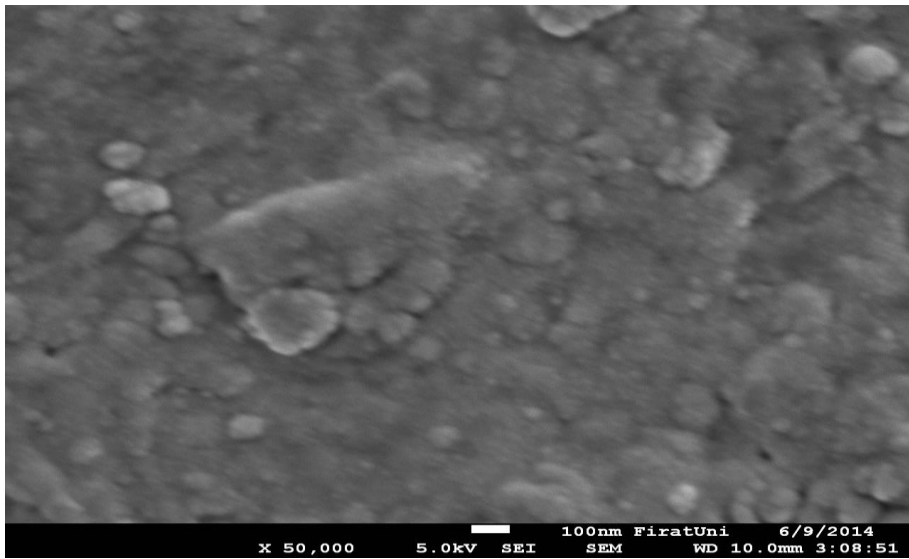
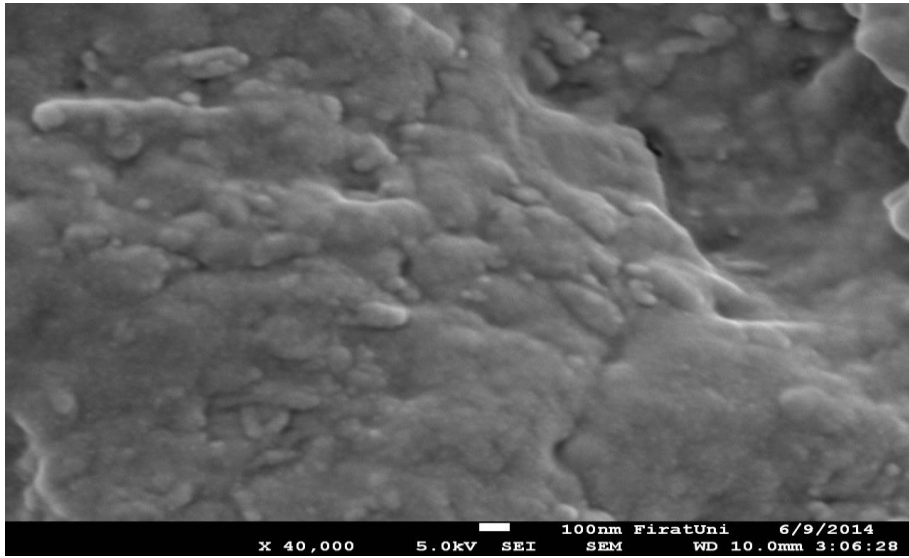
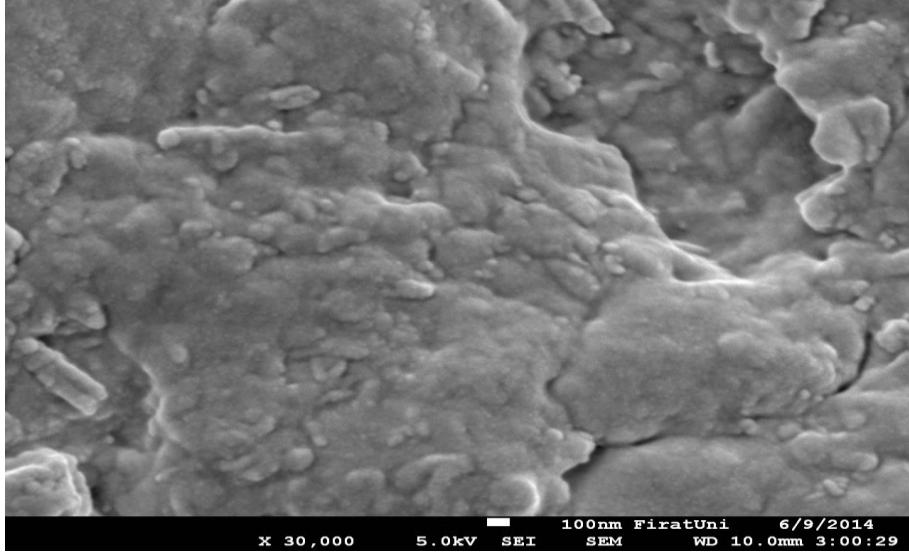
Şekil 7.24. %5 TiO₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



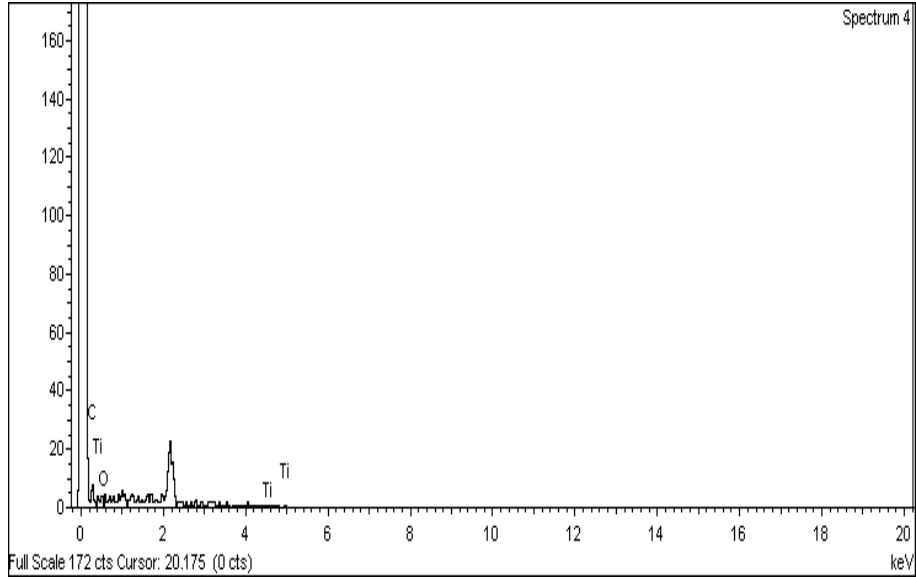
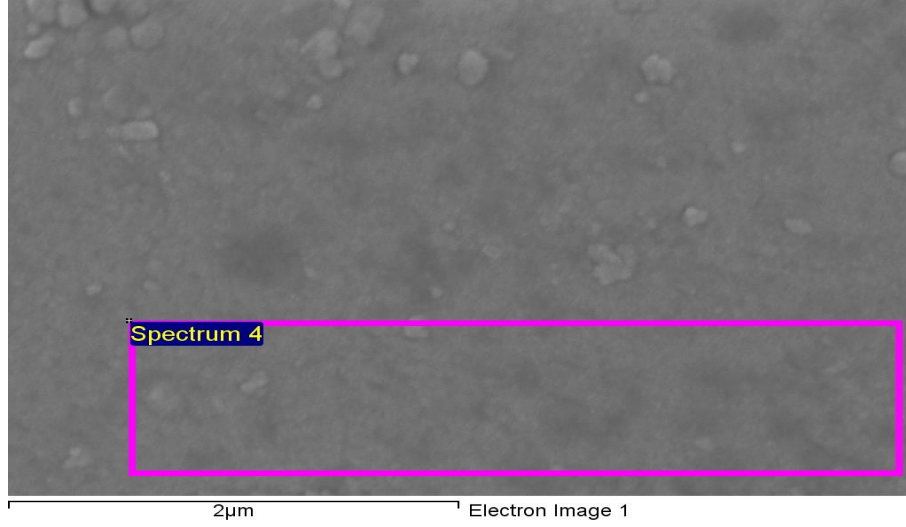
Şekil 7.25.%5 TiO₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.13. Şekil 7.25'te gösterilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	58.88	73.76
O	21.26	20.00
Ti	19.86	6.64
Toplam	100	100



Şekil 7.26.%10 TiO₂ katkılı PVA numunesine ait 30000X, 40000X ve 50000X büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 7.27.%10 TiO₂ katkılı PVA numunesinin 30000X büyütme oranındaki EDX spektrumu

Tablo 7.14.Şekil 7.27'te gösterilen EDX spektrum sonuçları

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
C	38.85	70.88
O	1.25	1.71
Ti	59.90	27.41
Toplam	100	100

7.2.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrumu Ölçüm Sonuçları

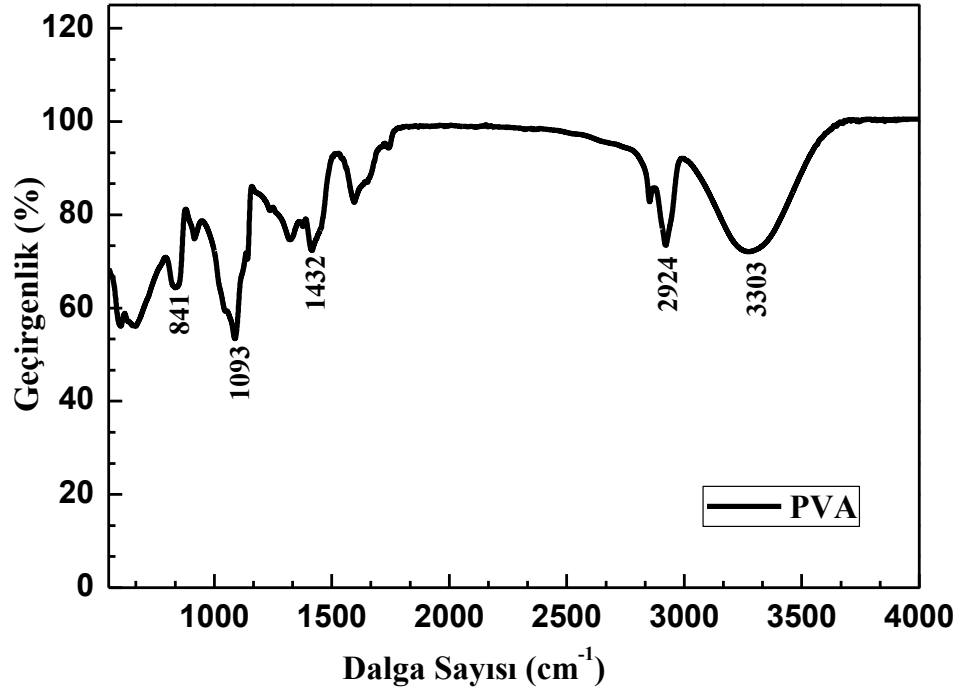
PVA numunesinin FTIR spektumu ölçüm sonuçları Şekil 7.28’de verilmiştir. HAP katkılı PVA numunelerine ait FTIR spektrumu ölçüm sonuçları; %1 oranında HAP katkılı PVA numunesi için Şekil 7.29’de, %5 oranında HAP katkılı PVA numunesi için Şekil 7.30’da, %10 oranında HAP katkılı PVA numunesi için Şekil 7.31’de verilmiştir.

ZnO katkılı PVA numunelerine ait FTIR spektrum ölçüm sonuçları; %1 oranında ZnO katkılı PVA numunesi için Şekil 7.32’de, %5 ZnO katkılı PVA numunesi için Şekil 7.33’de, %10 ZnO katkılı PVA numunesi için Şekil 7.34’de verilmiştir.

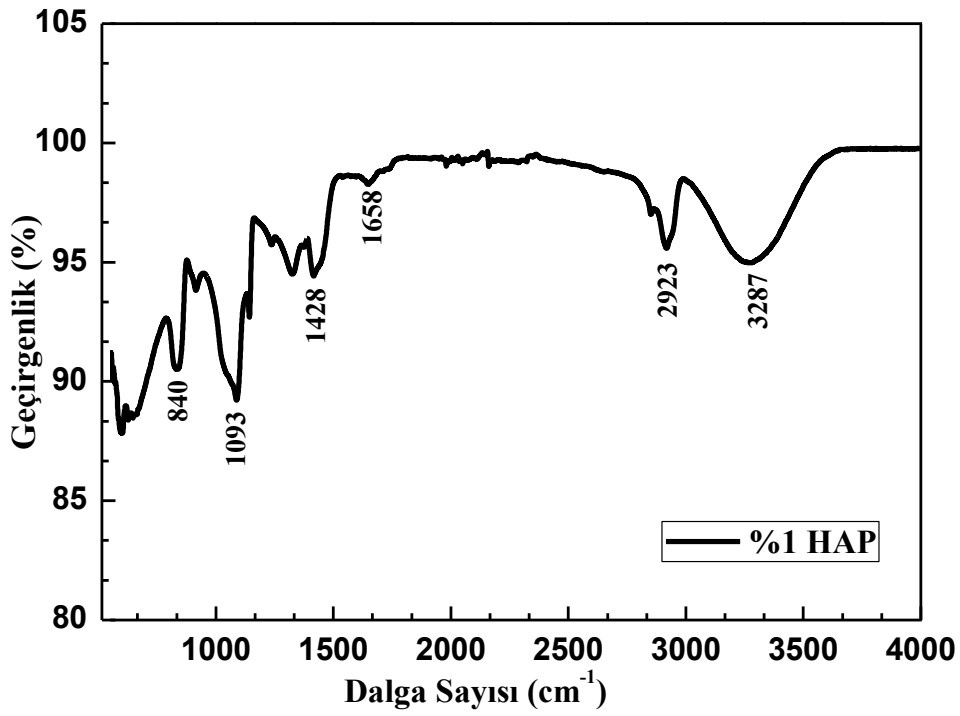
Son olarak TiO₂ katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları; %1 TiO₂ katkılı PVA numunesi için Şekil 7.35’te, %5 TiO₂ katkılı PVA numunesi için Şekil 7.36’da, %10 TiO₂ katkılı PVA numunesi için Şekil 7.37’de verilmiştir.

Ayrıca tüm numunelerin FTIR spektrumu ölçüm sonuçları pik değerleriyle birlikte verilmiştir. Bu değerler literatürle kıyaslanmıştır.

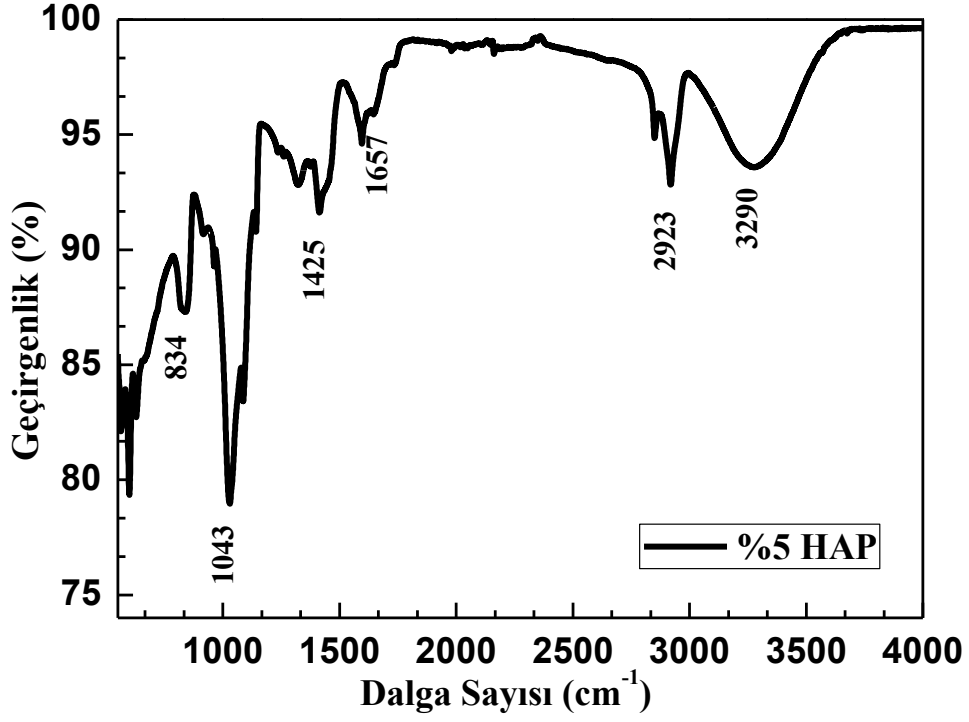
Şekil 7.28’de verilen saf PVA numunesine ait FTIR spektrum sonucunda PVA numunesine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu pik değerleri literatürle kıyaslanmıştır ve sonuçların neredeyse aynı olduğu gözlemlenmektedir. Saf PVA numunesi için bir ikili pik olduğu ve bu pik değerlerinin 1000-1300 cm⁻¹ ve 3000-3500 cm⁻¹ civarında geniş bir bölge olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerler PVA'nın karakteristiği olan C-O ve O-H gerilme tahsis edilmiştir [114].



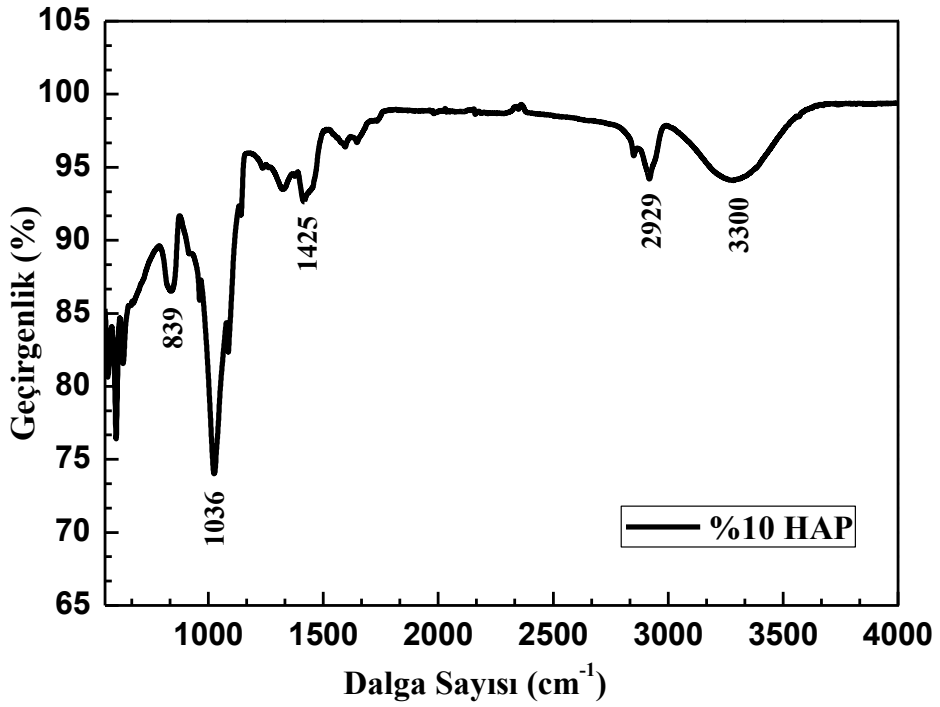
Şekil 7.28.PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



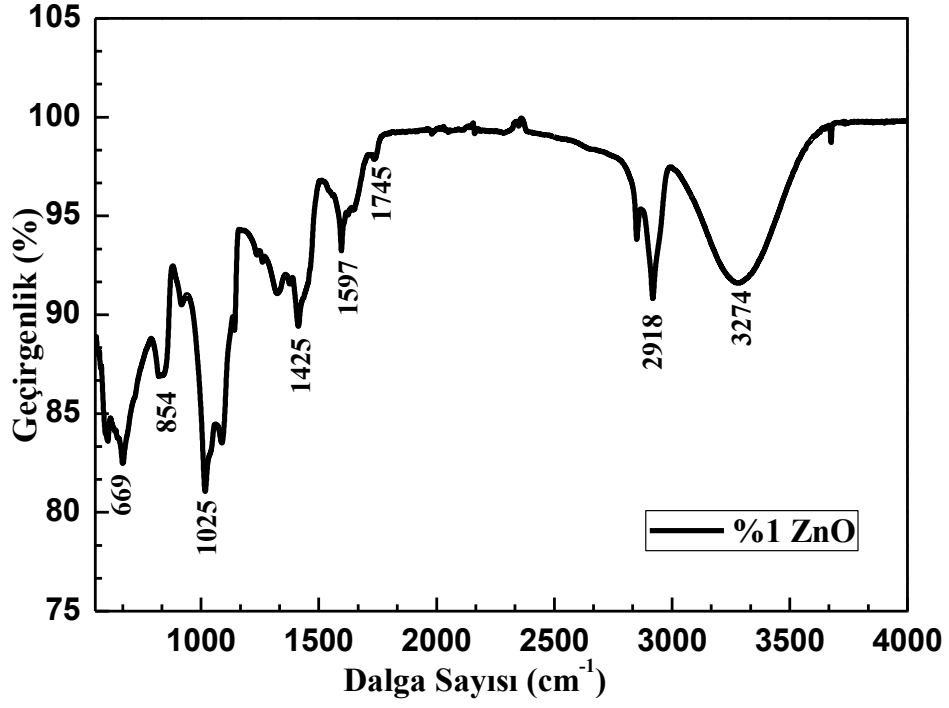
Şekil 7.29. %1 HAP katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



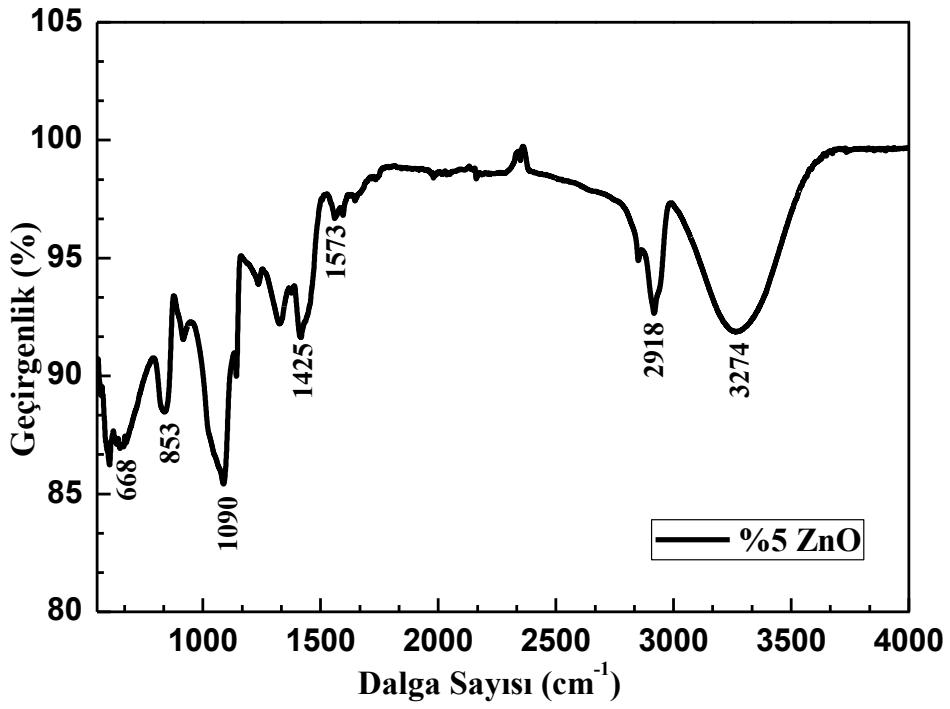
Şekil 7.30. %5 HAP katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



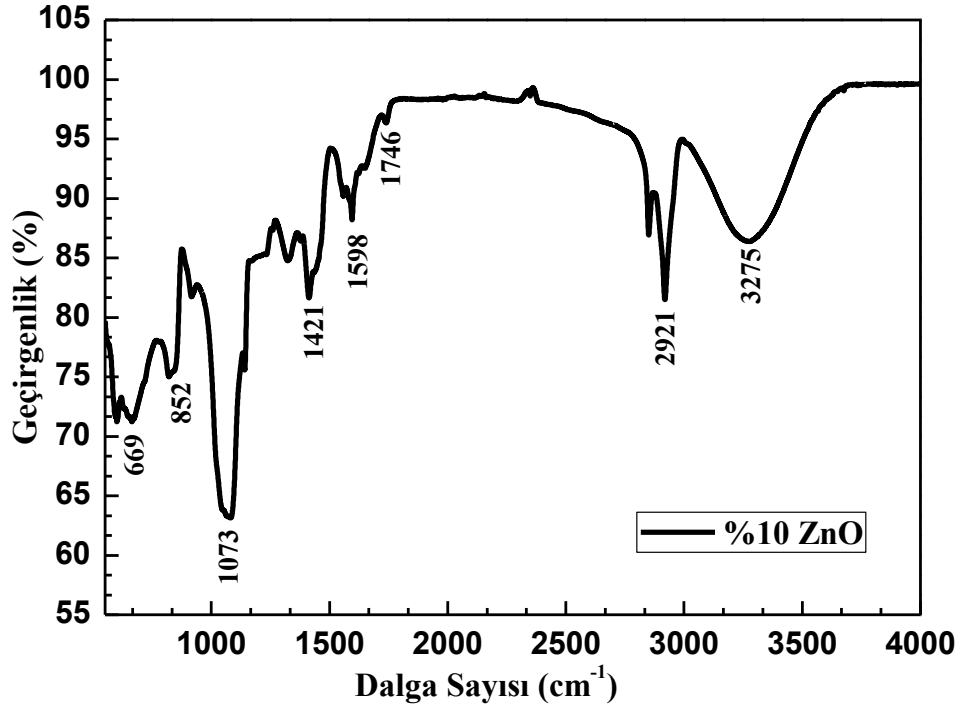
Şekil 7.31. %10 HAP numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



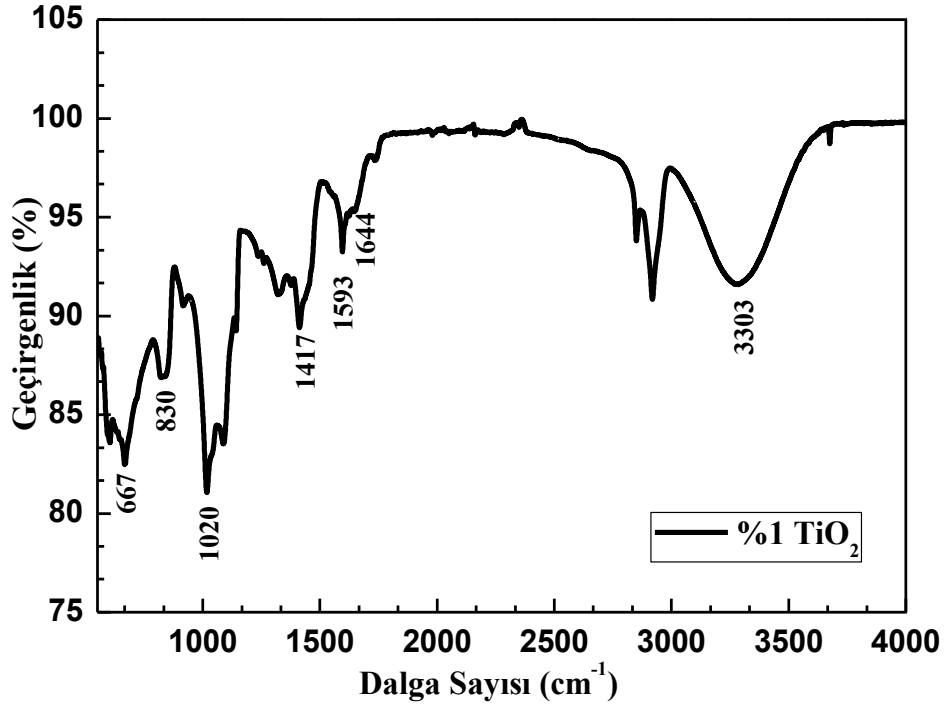
Şekil 7.32. %1 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



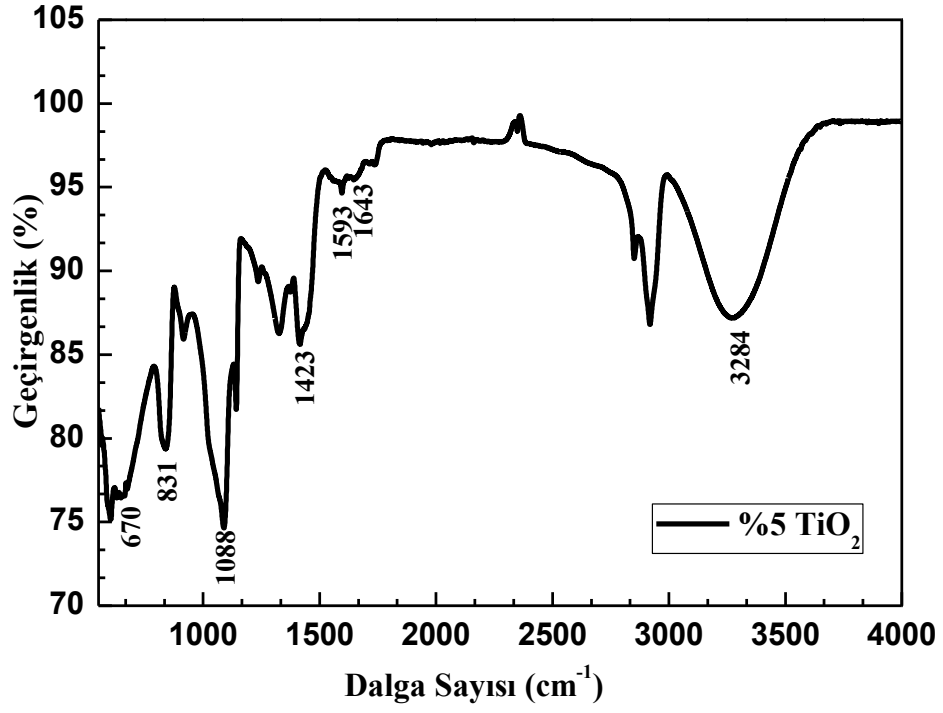
Şekil 7.33. %5 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



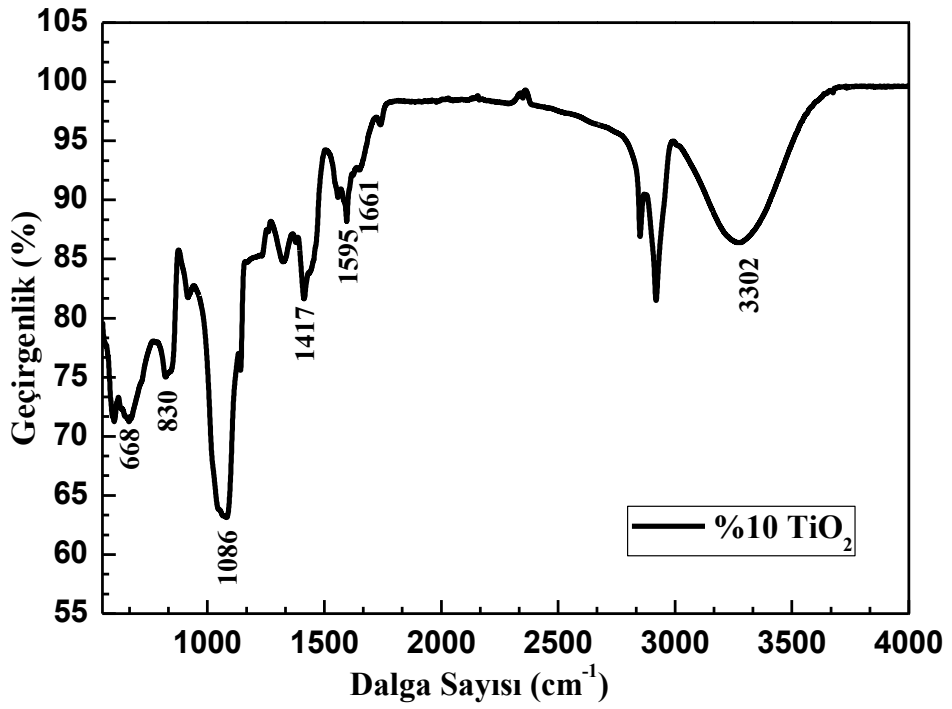
Şekil 7.34. %10 ZnO katkılı PVA numunesine ait FTIR spektrumu sonucu



Şekil 7.35. %1 TiO₂ katkılı PVA numunesinin FTIR spektrumu sonucu



Şekil 7.36. %5 TiO₂ katkılı PVA numuneleri için FTIR spektrumu sonucu



Şekil 7.37. %10 TiO₂ katkılı PVA numunesinin FTIR spektrumu sonucu

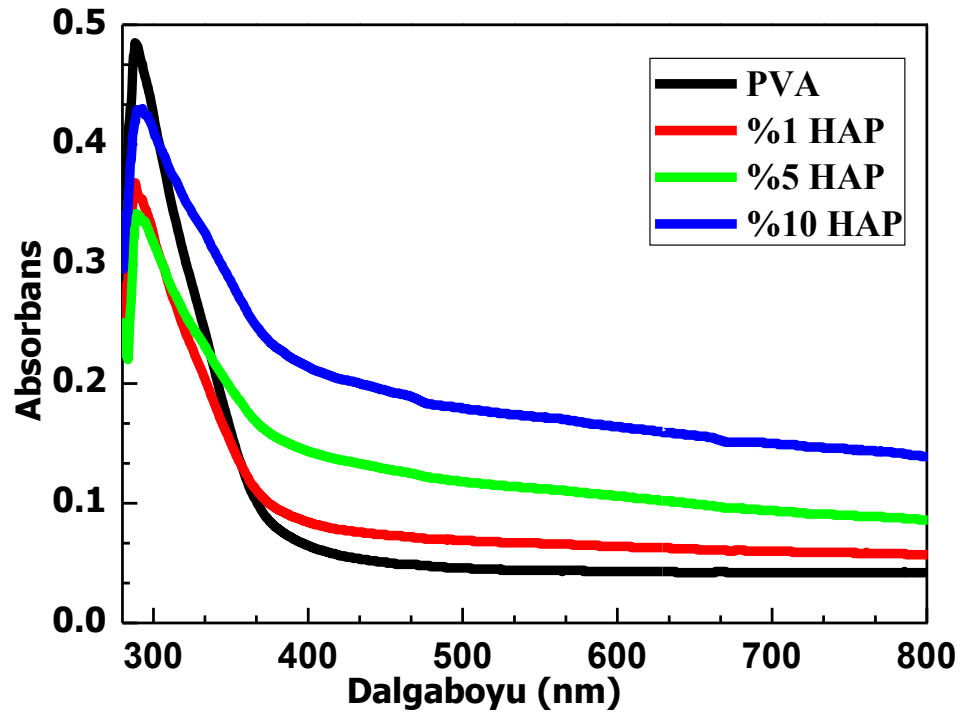
7.2.3. Optiksel Ölçüm Sonuçları

Tüm numunelerde 200 nm ile 1200 nm aralığında dalga boyları için yapılan ölçümlerde absorbands (soğurma) (A), transmittans (geçirgenlik) (T) ve reflektans (yansıma) (R) değerleri kullanılarak ayrı ayrı dalga boyuna karşılık grafikleri çizilmiştir. Katkısız PVA ve HAP katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları; absorbands spektrumları Şekil 7.38, transmittans spektrumları Şekil 7.39, reflektans spektrumları ise Şekil 7.40'de verilmiştir.

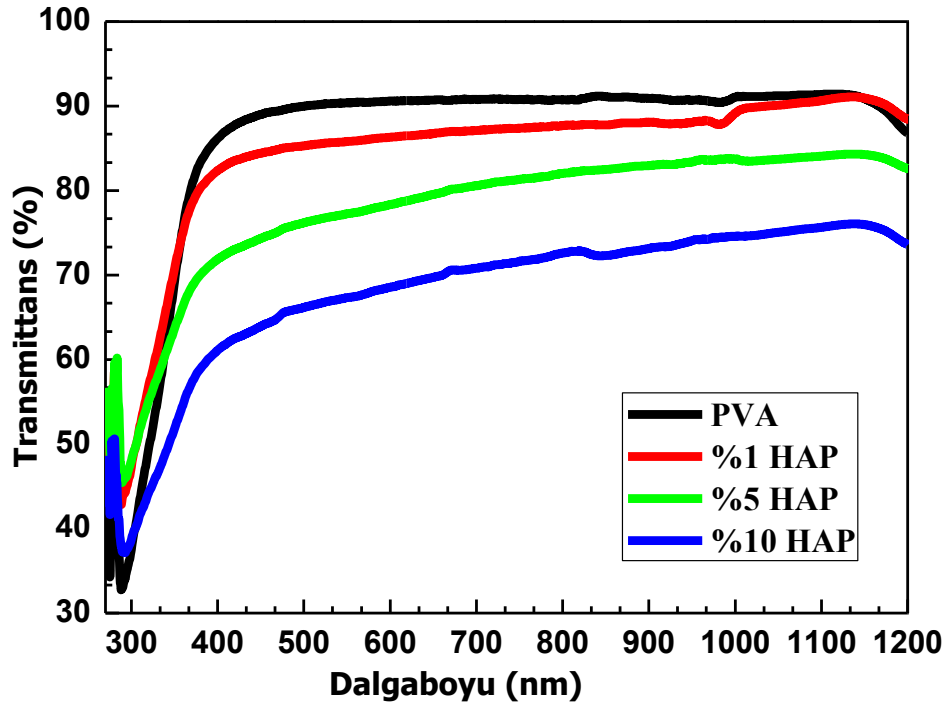
ZnO katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları; absorbands spektrumları Şekil 7.41, transmittans spektrum sonuçları Şekil 7.42, reflektans spektrumları Şekil 7.43'da verilmiştir.

TiO₂ katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları ise; absorbands spektrumları Şekil 7.44, transmittans spektrumları Şekil 7.45, reflektans spektrumları ise Şekil 7.46'de verilmiştir.

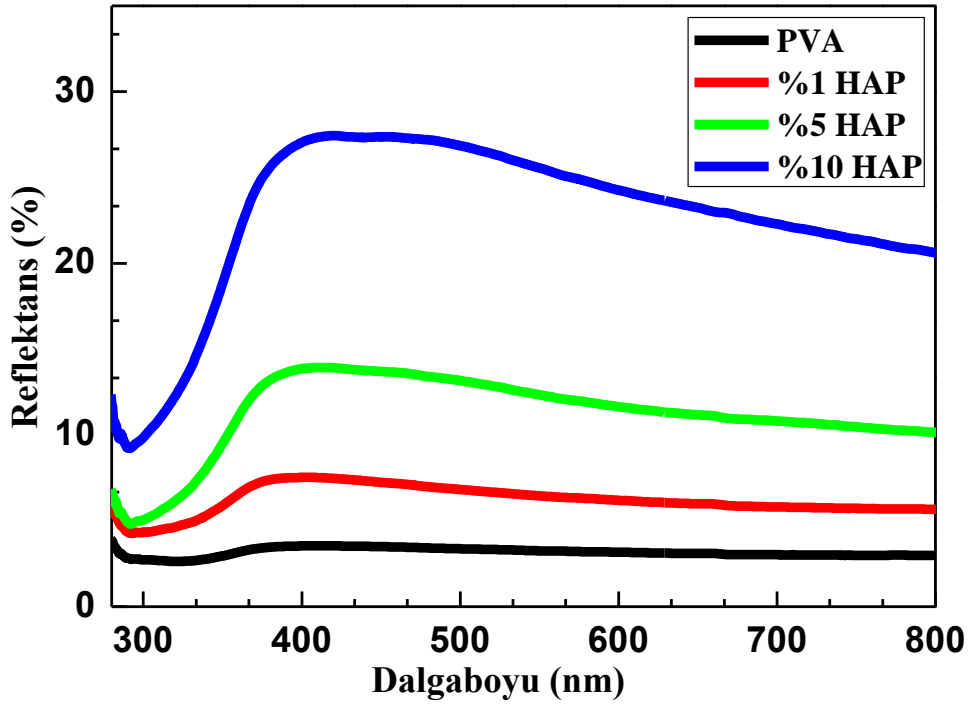
Ayrıca PVA numunesinin tüm spektrum değerleri tüm grafiklerde yinelenecek gösterilmiştir.



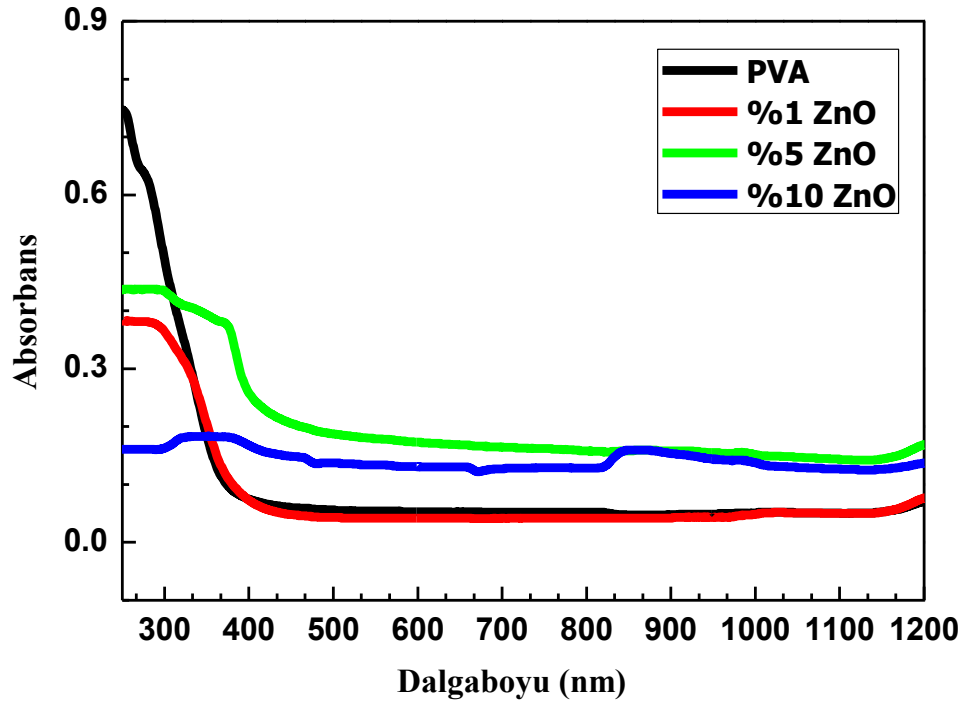
Şekil 7.38. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 HAP katkılı PVA numunelerinin absorbands-dalgaboyu spektrumları



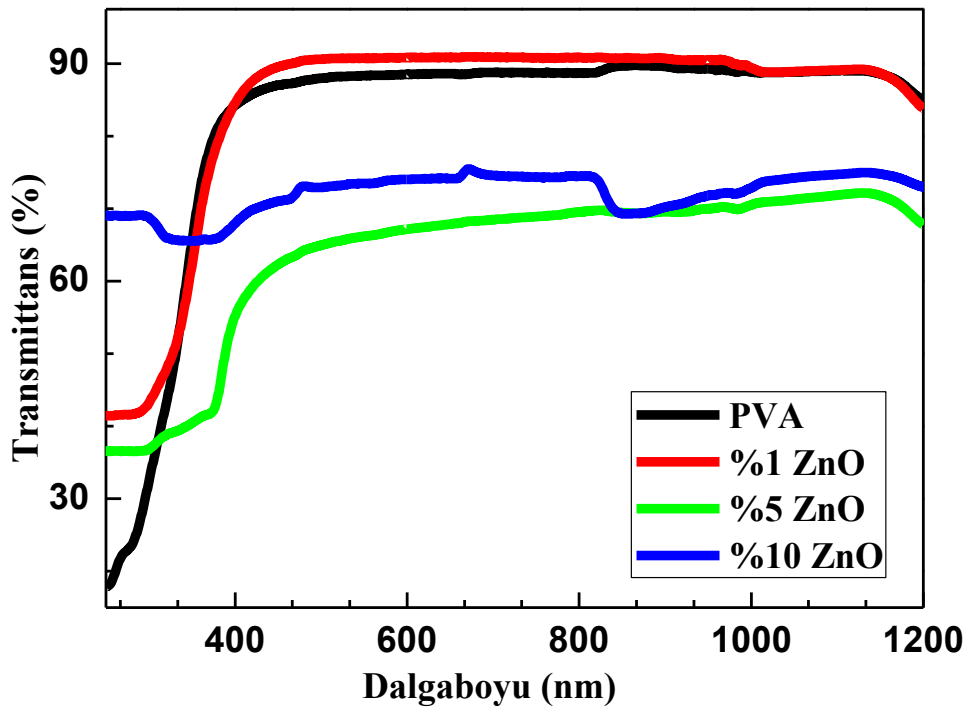
Şekil 7.39. Katkısız PVA ve %1,%5,%10 HAP katkılı numunelerin transmittans-dalgaboyu spektrumları



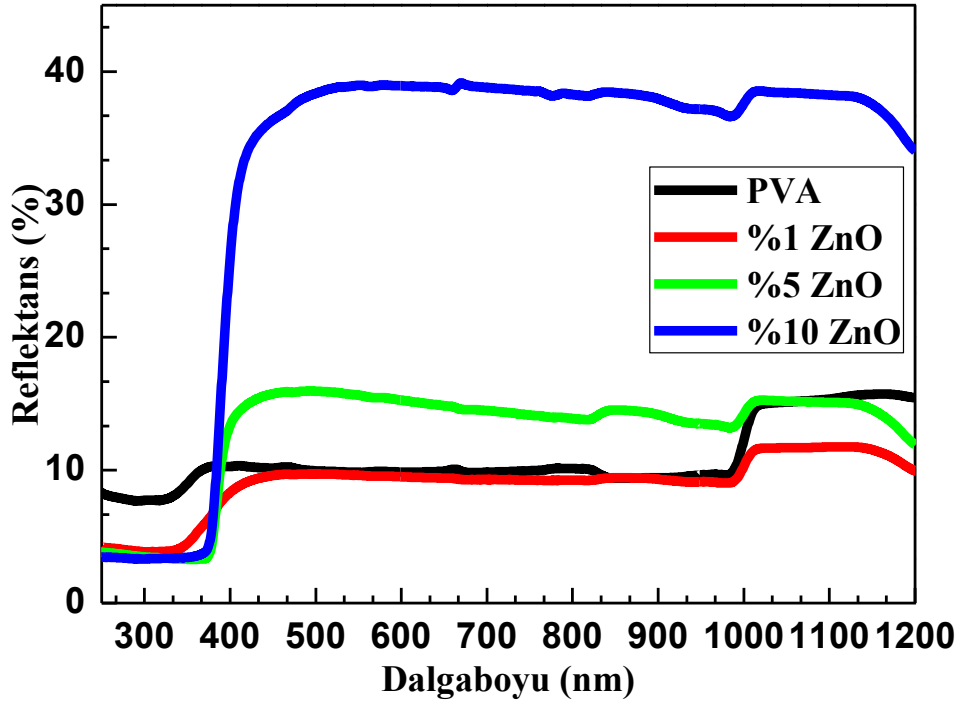
Şekil 7.40. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 HAP katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları



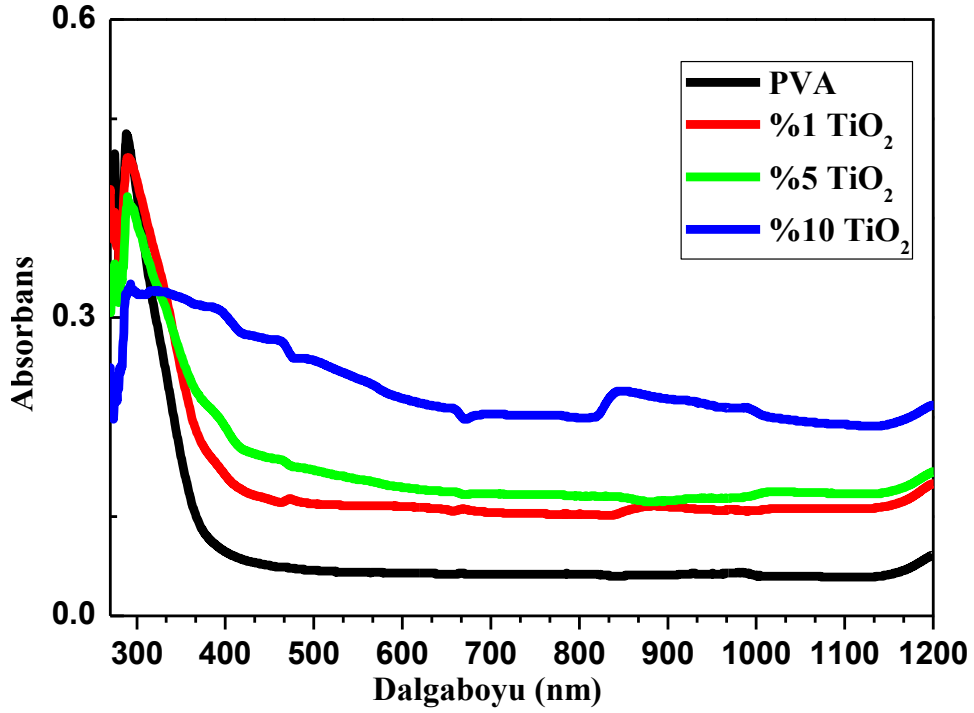
Şekil 7.41. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin absorbands-dalga boyu spektrumları



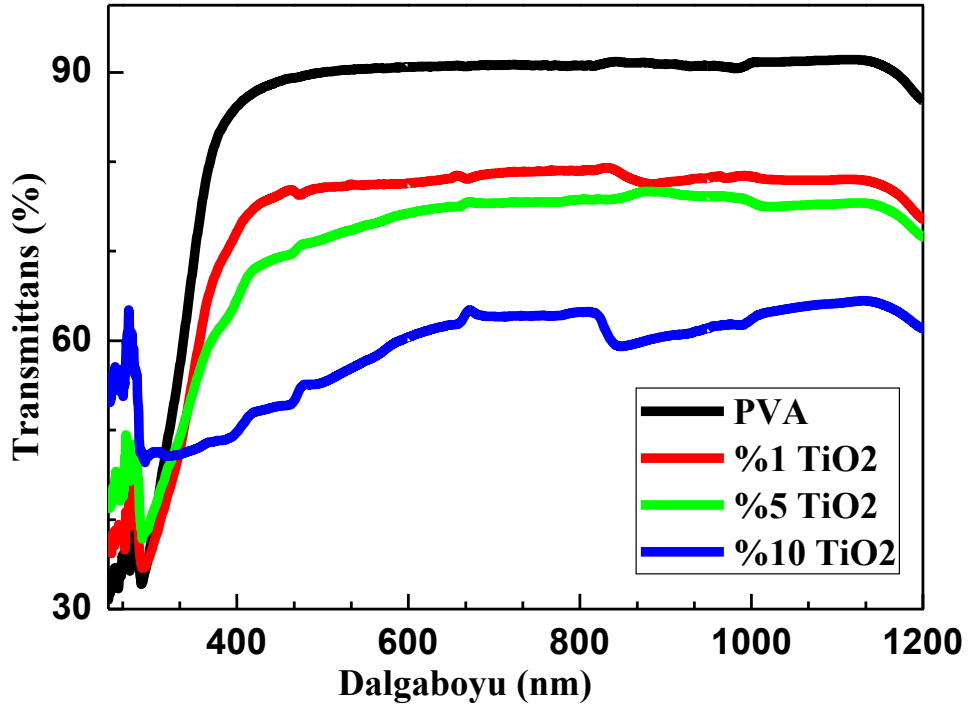
Şekil 7.42. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin transmittans-dalgaboyu spektrumları



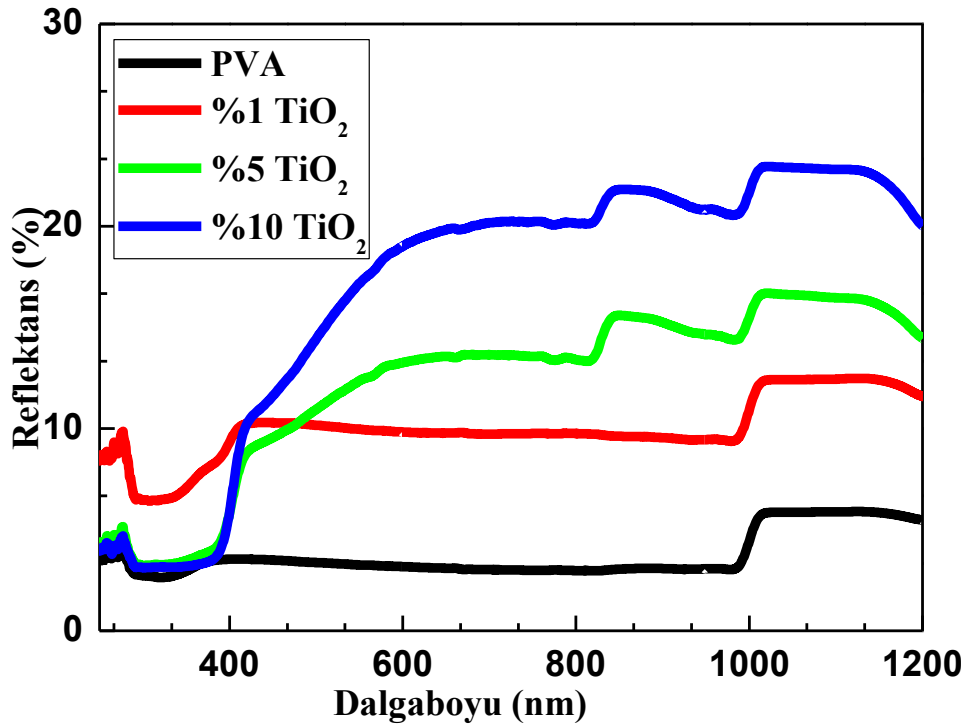
Şekil 7.43. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları



Şekil 7.44. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin absorban-dalgaboyu spektrumları



Şekil 7.45. PVA ve %1, %5, %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin transmittans-dalgaboyu spektrumları



Şekil 7.46. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin reflektans-dalgaboyu spektrumları

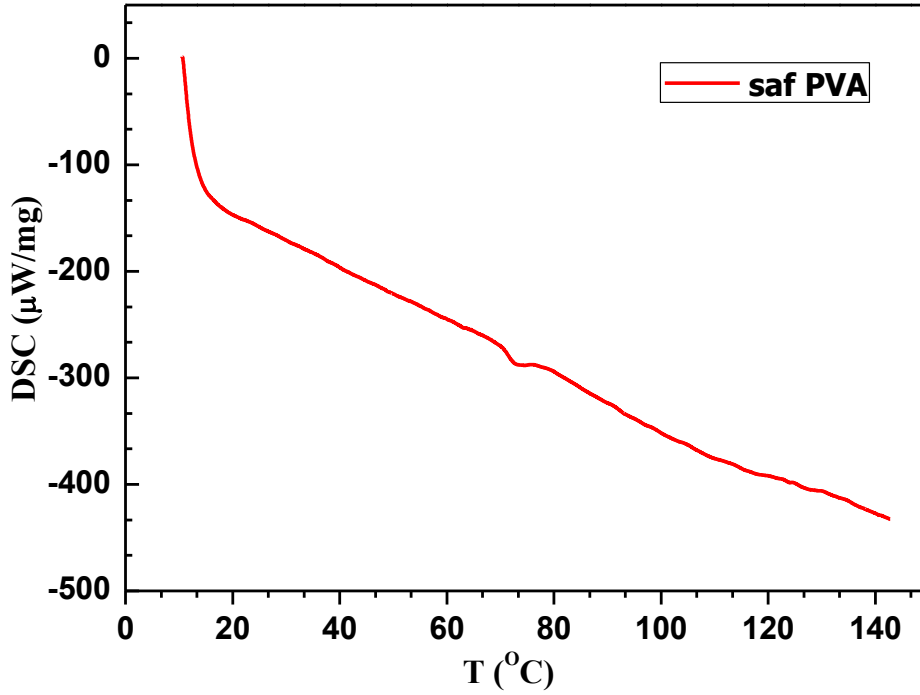
7.2.4. Termal Ölçüm Sonuçları

Termal davranışı incelemek için, örneğin erime noktası, kristalizasyon ve füzyon entalpisi için DSC ölçümleri yapılmaktadır. Bu ölçümlerde ise (T_g) cam geçiş sıcaklığı değeri ölçülmüştür.

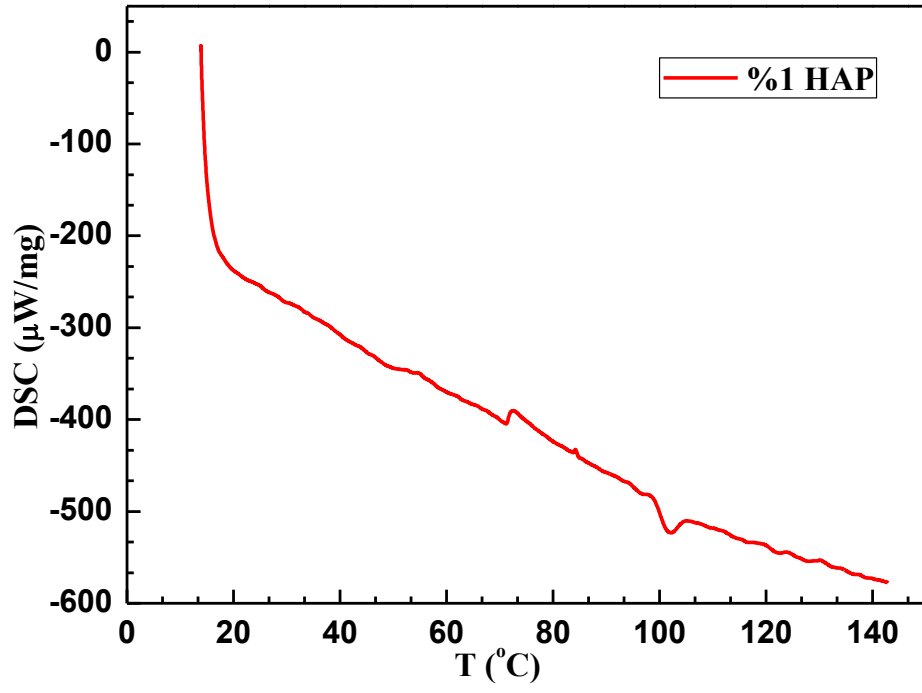
DSC sonuçları sırasıyla PVA numunesi için Şekil 7.47; %1, %5, %10 HAP katkılı PVA numuneleri için Şekil 7.48, Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de verilmiştir.

%1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 7.51, Şekil 7.52 ve Şekil 7.53'de verilmiştir.

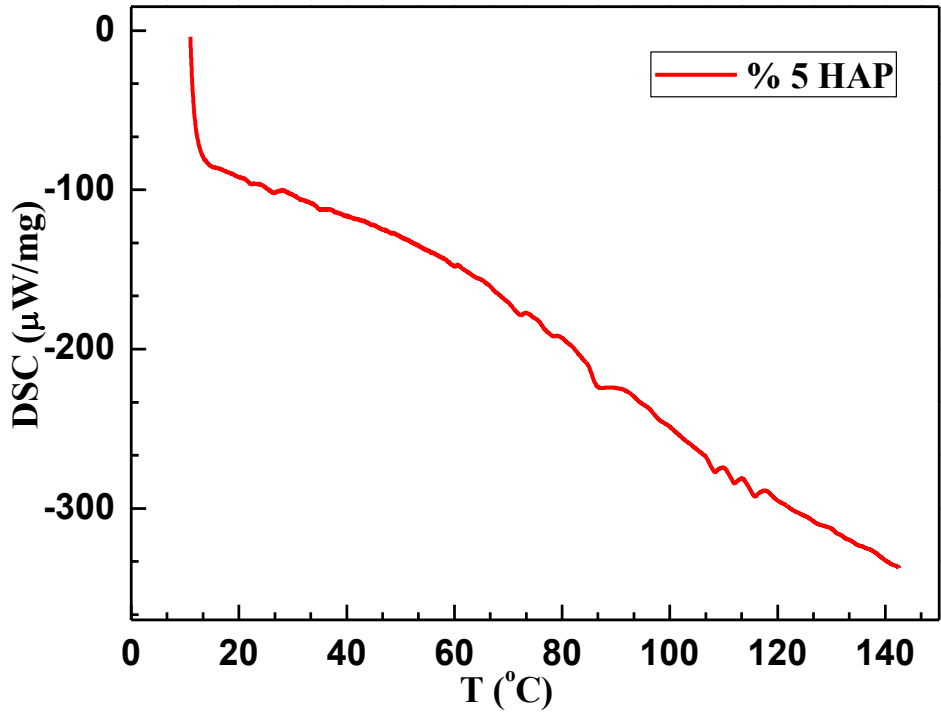
Son olarak %1, %5 ve %10 TiO_2 katkılı PVA numuneleri için ölçüm sonuçları ise sırasıyla Şekil 7.54, Şekil 7.55 ve Şekil 7.56'te verilmiştir.



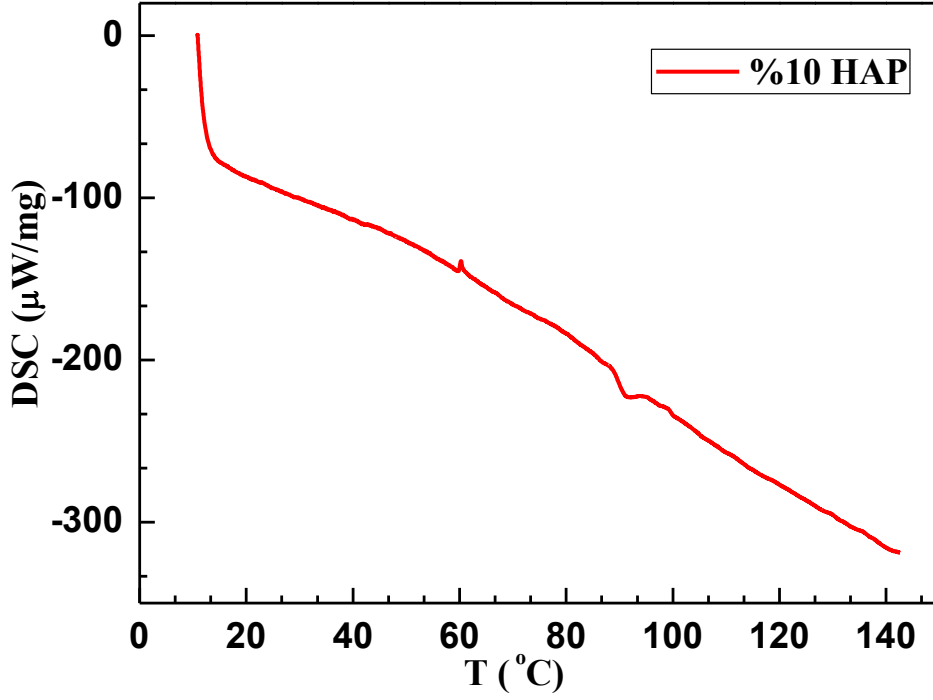
Şekil 7.47. 5 $^{\circ}C/dk$ ısıtma hızıyla katkısız PVA numunesinin DSC eğrisi



Şekil 7.48. 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile %1 HAP katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

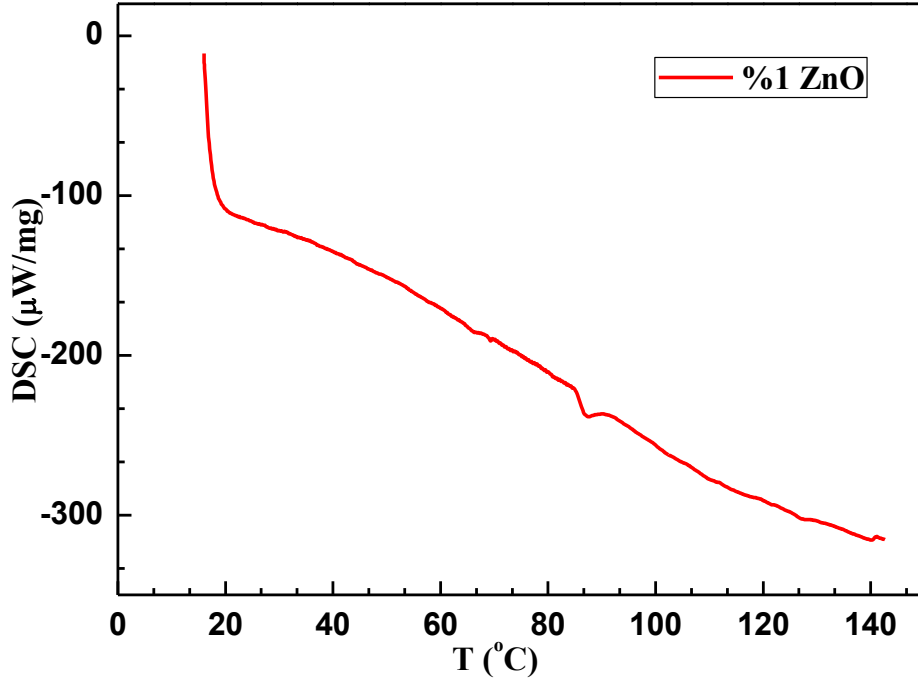


Şekil 7.49. 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile %5 HAP katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

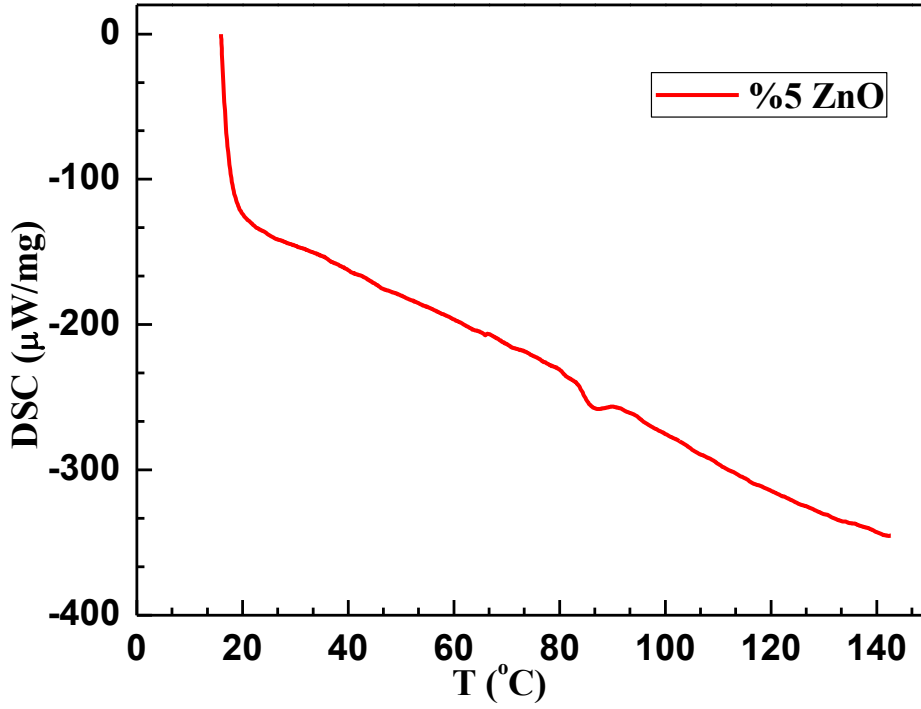


Şekil 7.50. $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile %10 HAP katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

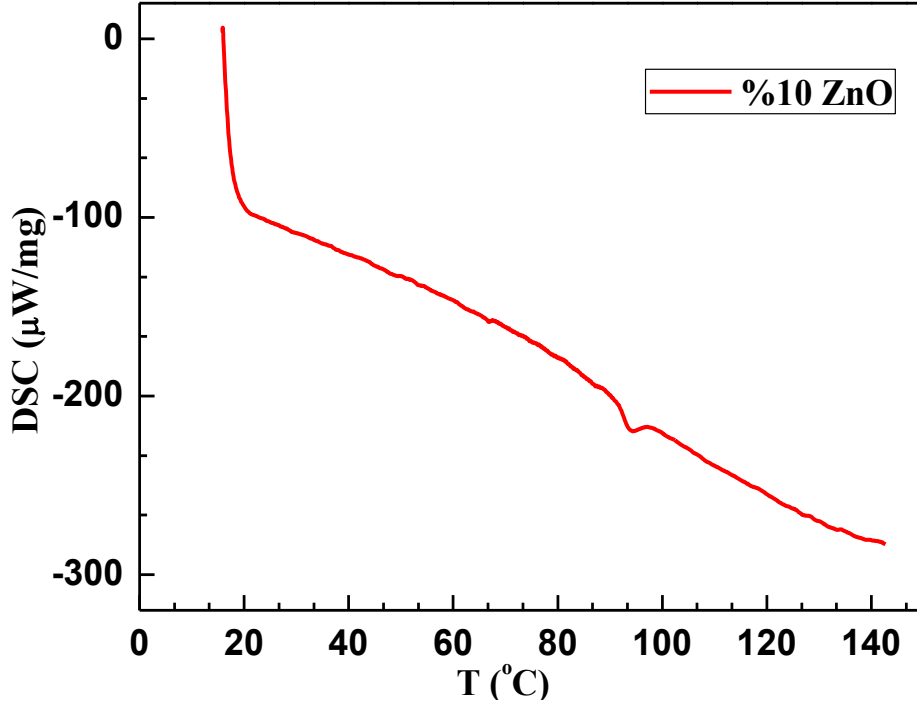
Şekil 7.47'e bakıldığında pik değeri yaklaşık 73°C değerini göstermektedir. Bu değer PVA'nın cam geçiş sıcaklığını göstermektedir [127]. Şekil 7.48'ya bakıldığında, pik değerinin yaklaşık 102°C değerinde olduğu görülmektedir. Şekil 7.49'ye bakıldığında ise, katkı oranı arttığında pik değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu değer yaklaşık 86°C değerinde olduğu gözlenmektedir. PVA numunesine HAP katkılılandırıldığında bu değer arttığı gözlenmektedir. Şekil 7.50'deki pik değerinin yaklaşık 93°C değerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 7.51.5 $^{\circ}$ C/dk ısıtma hızı ile %1 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

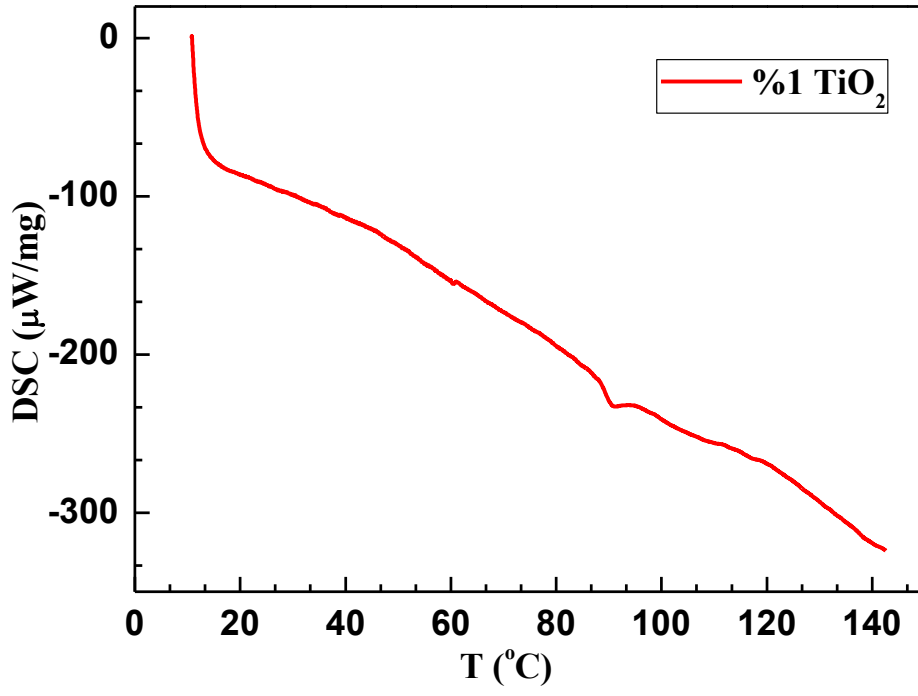


Şekil 7.52.5 $^{\circ}$ C/dk ısıtma hızı ile %5 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

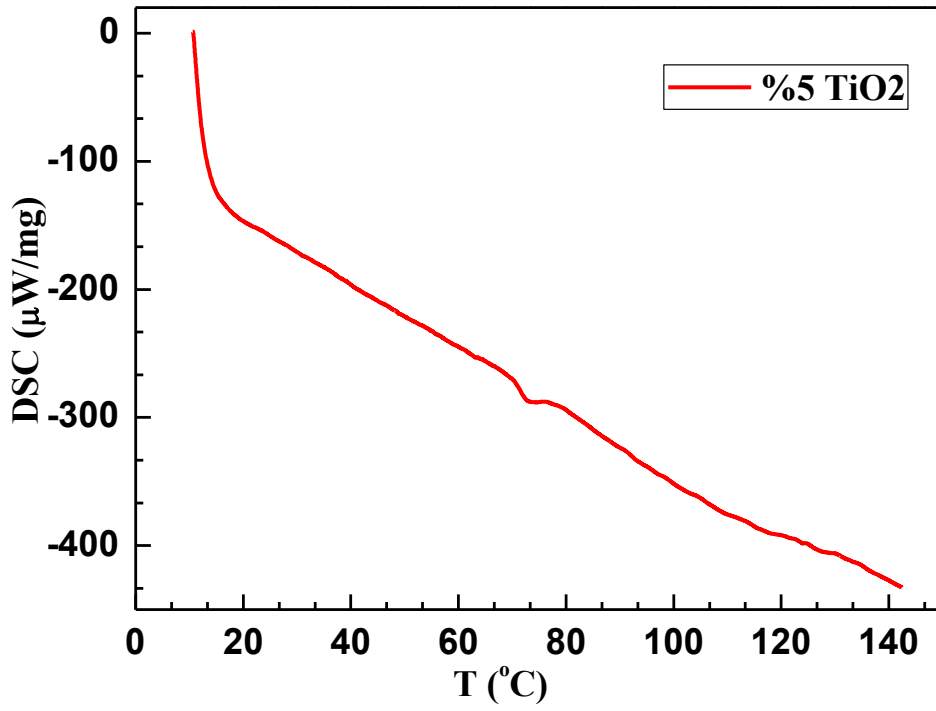


Şekil 7.53.5 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile %10 ZnO katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

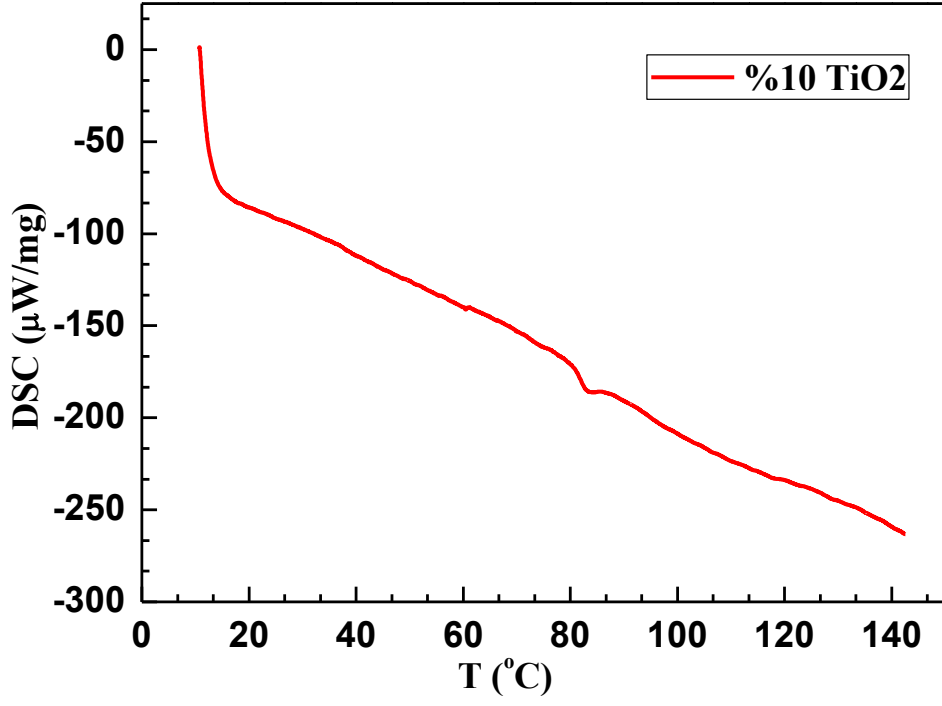
Şekil 7.51'deki pik değeri yaklaşık 87 $^{\circ}\text{C}$ değerindedir. ZnO katkılıdırıldığında PVA'nın Tg sıcaklığı artmıştır. Şekil 7.52'deki pik değerine bakıldığında 86 $^{\circ}\text{C}$ olduğu görülmektedir. %1 ZnO katkılı PVA numunesindeki pik değerine çok yakın olduğu görülmektedir. Şekil 7.53'e bakıldığında %10 katkı oranıyla pik değerinin 94 $^{\circ}\text{C}$ 'e yükseldiği görülmektedir.



Şekil 7.54. 5°C/dk ısıtma hızı ile %1 TiO₂ katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi



Şekil 7.55. 5°C/dk ısıtma hızı ile %5 TiO₂ katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

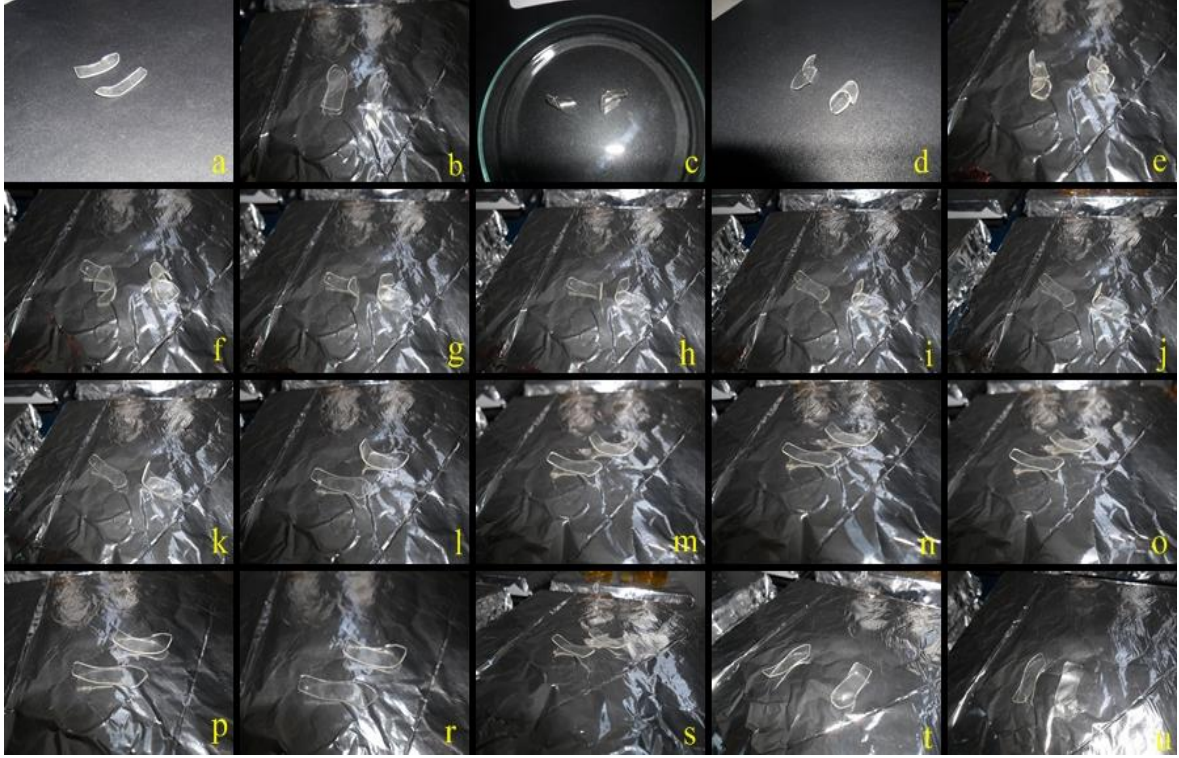


Şekil 7.56. $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile %10TiO₂katkılı PVA numunesinin DSC eğrisi

Şekil 7.54'te %1 TiO₂ katkıli PVA numunesinin pik değerinin 92 oC olduğu görülmektedir. Şekil 7.55'te % 5 TiO₂ katkıli PVA numunesininpik değeri 73 oC ve Şekil 7.56'da %10 TiO₂ katkıli PVA numunesinin pik değeri ise yaklaşık 83 O^c'dir.

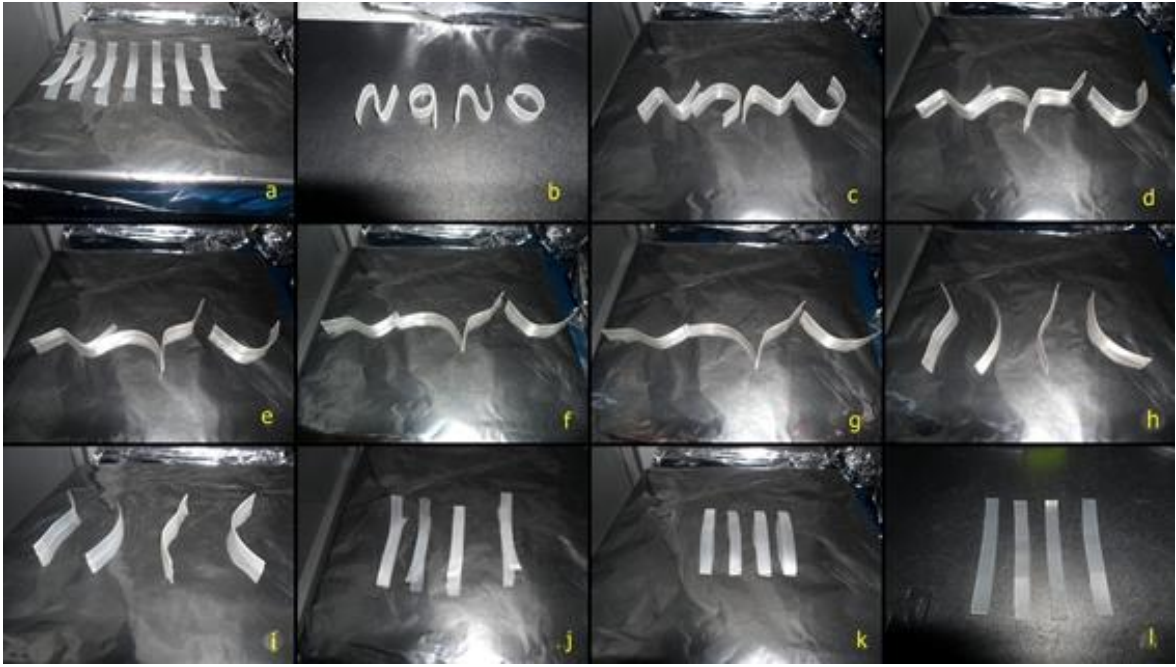
7.2.5. Şekil Hatırlama Sonuçları

7.2.5.1. Şekil Hatırlama Testi Sonuçları



Şekil 7.57. Saf PVA numunesinin şekil hatırlama testi a)numunenin ilk şekli b)130 °C'de 5.dk c)130 °C'de deforme şekli d)-5 °C'de 5 dk. sonraki hali e) 150 °C'de 1. s f) 150 °C'de 10. s g)150 °C'de 20. s h)150 °C'de 30. s i)150 °C'de 40. s j)150 °C'de50. s k)150 °C'de 60.dk l)150 °C'de 70. s m) 150 °C'de 80. s n)150 °C'de o)150 °C'de 90. s p) 150 °C'de 100. s r) 150 °C'de 120. s s) 150 °C'de 150. s t) 150 °C'de 180. s u) 150 °C'de 3. dk. (son şekli)

Şekil 7.57'te verilen saf PVA numunesi için şekil hatırlama testi uygulanmıştır. Numuneye 130°C'de ilk şekli verilmiş ve 150 °C sıcaklığına ilk bırakıldığı andan itibaren yavaş yavaş eski şekline geri döndüğü gözlenmiştir ve resmedilmiştir. Numunenin 3 dakika sonra eski şeklini aldığı görülmektedir.



Şekil 7.58. %1 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hafıza testi a) 130 ° C'deki 1.dakika b) 130 °C'de deforme hali c) 150 °C'de 10.s d) 150 °C'de 20. s e) 150 °C'de 30.s f) 150 °C'de 40.s g) 150 °C'de 50. s h) 150 °C'de 60. s i) 150 °C'de 90. s j) 150 °C'de 120. s k) 150 °C'de 150. s l) numunenin oda sıcaklığındaki en son hali



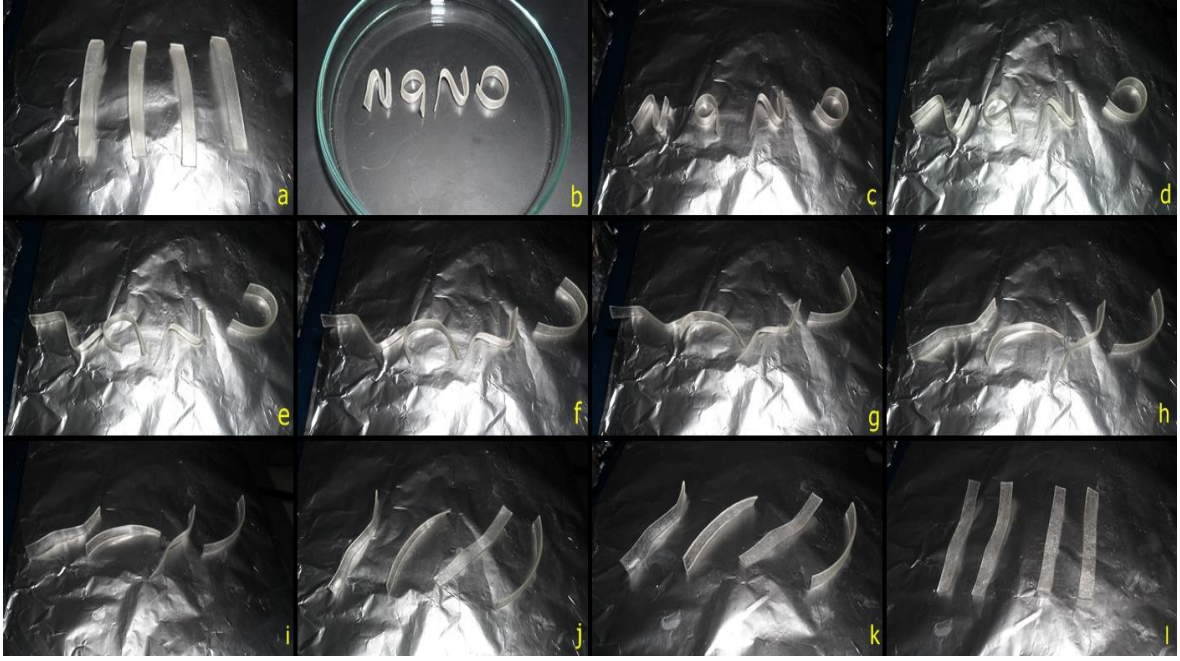
Şekil 7.59. %5 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) %5 HAP numunesinin ilk şekli b) 130 °C'deki deforme hali c) -5 °C'de 5 dk sonraki halid) 150°C'de 1. s e) 150 °C'de 10.s f) 150 °C'de 20.

s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. s i)150°C’de 60. s j)150 °C’de 120. sk) 150 °C’de 150. s m) 25°C’deki son hali

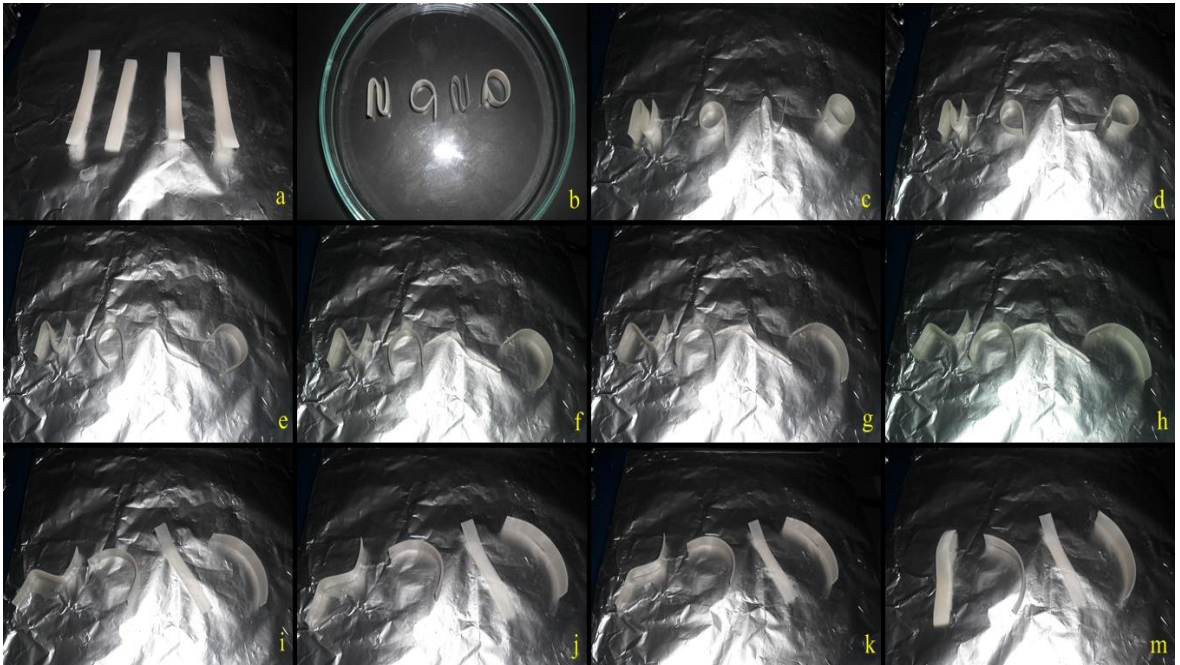


Şekil 7.60. %10 HAP katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) numunenin ilk şekli b) 130 °C’de 1. s c) 130 °C’de deforme şekli d) 150 °C’de 1. s e) 150 °C’de 10. s f) 150 °C’de 20. s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. s i) 150 °C’de 50. s j) 150 °C’de 60. s k) 150 °C’de 90. sm) 25 °C’de numunenin son şekli

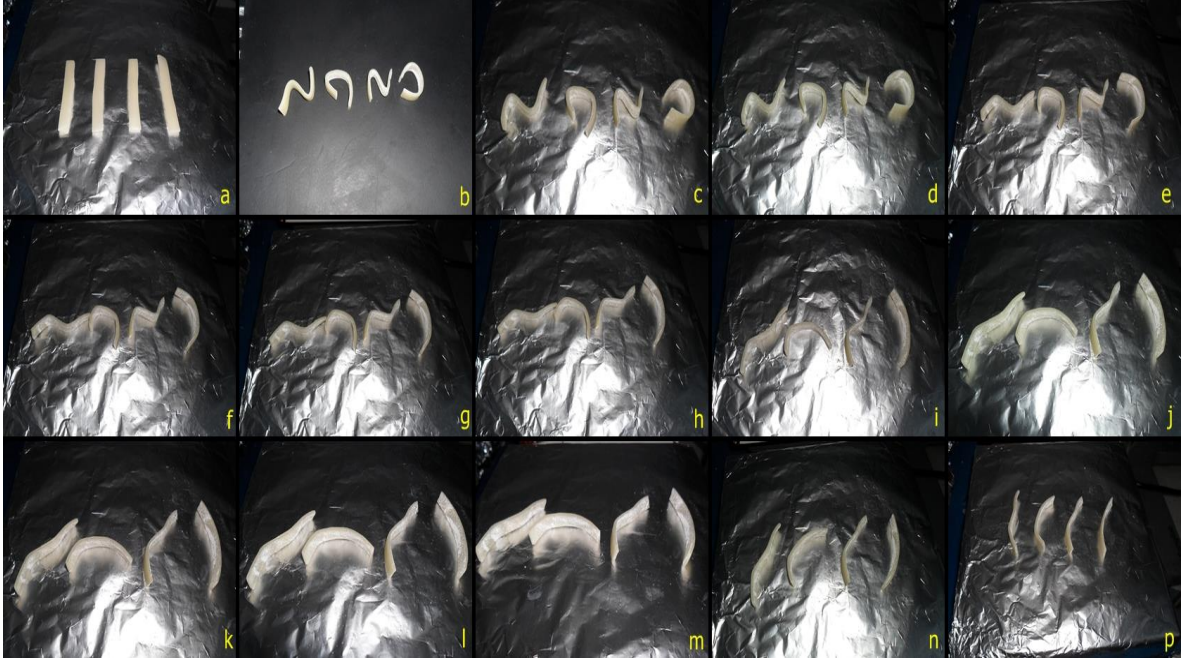
Şekil 7.58, Şekil 7.59 ve Şekil 7.60’de verilen, sırasıyla %1, %5 ve %10 HAPkatkılı PVA numuneleri için şekil hatırlama testi sonuçlarına göre, katkılandırma miktarlarının artışına göre şekil hatırlama hızları ve oranlarıdeğişmiştir. Numunelerin son şekilleri de yine katkı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Numunelerin ilk on sn içerisinde şekillerinde ani değişiklikler meydana gelirken zamana bağlı olarak bu değişimler azalmaktadır.Numunelerin ilk şekillerine eri dönmeleri yaklaşık 1.5 veya 2 dakika içerisinde gerçekleşmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi uygulanan Tg sıcaklığı üzerindeki sıcaklıkta numuneler deforme şeklinden kurtulup ilk şekillerine dönmüşlerdir.



Şeki 7.61. %1 ZnO katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testia) 130 °C’de 1. s b) 130 °C’de deforme hali (-5 °C’de 5 dk bekletildi) c) 150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 10. se) 150 °C’de 20. sf) 150 °C’de 30. sg) 150 °C’de 40. s h) 150 °C’de 50. si) 150 °C’de 60. sj) 150 °C’de 90. s k) 150 °C’de 120. s m) 150 °C’de 150. s(en son hali)



Şekil 7.62. %5 ZnO katkılı PVA numunelerininşekil hatırlama testi a)130 °C’de 1. s b) 130 ° C’de deforme hali (-5 °C’de 5dk bekletildi) c)150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 10. s e) 150 °C’de 20. s f) 150 °C’de 30. s g) 150 °C’de 40. s h) 150 °C’de 50. si) 150 °C’de 60. s k) 150 °C’de 90. s m) 150 °C’de 120. s

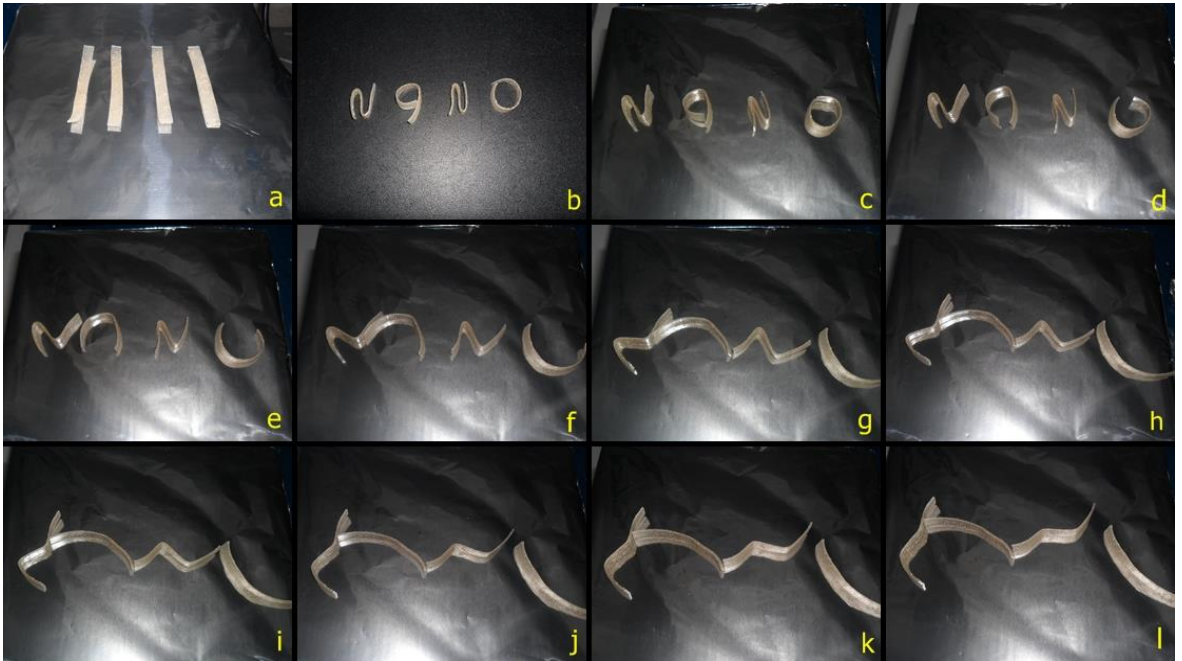


Şekil 7.63. %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) numunenin ilk şekli b) 130 °C'de deforme hali (-5 °C'de 5 dk bekletildi) c) 150 °C'de 1. s d) 150 °C'de 10. s e) 150 °C'de 20. s f) 150 °C'de 30. s g) 150 °C'de 40. s h) 150 °C'de 50. s i) 150 °C'de 60. s j) 150 °C'de 70. s k) 150 °C'de 80. s l) 150 °C'de 90. s m) 150 °C'de 1.5 dk. n) 150 °C'de 2. dk p) 150 °C'de 2,5dk.

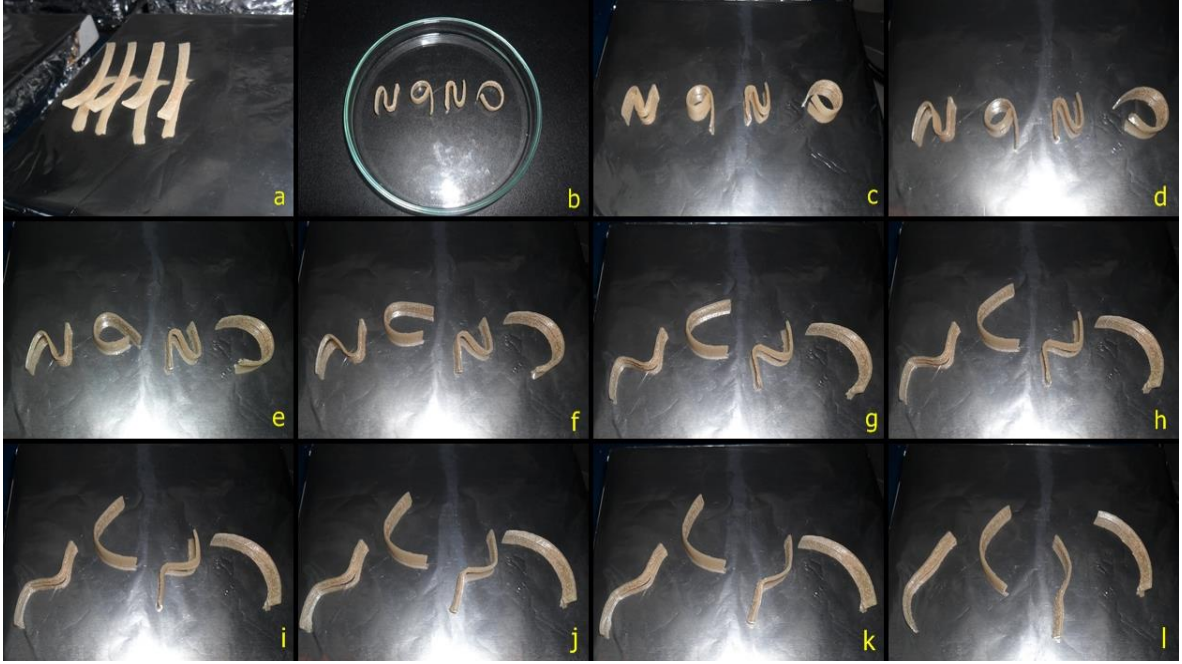
Şekil 7.61, Şekil 7.62 ve Şekil 7.63'de verilen, sırasıyla %1, %5 ve %10 ZnO katkılı PVA numuneleri için şekil hatırlama testi sonuçlarına göre, katkılandırma miktarlarının artışına göre şekil hatırlama hızları ve oranları değişmiştir. Numunelerin son şekilleri de yine katkı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Numunelerin ilk on sn içerisinde şekillerinde ani değişiklikler meydana gelirken zamana bağlı olarak bu değişimler azalmaktadır. Numunelerin ilk şekillerine geri dönmeleri yaklaşık 2 veya 2.5 dakika kadar kısa bir zaman içinde gerçekleşmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi uygulanan Tg sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta numuneler deforme şeklinden kurtulup ilk şekillerine geri dönmüşlerdir.



Şekil 7.64. %1 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C’de 5.dk b) 130 °C’de deforme hali (-5 °C’de 5 dk bekletildi) c) 150 °C’de 1. sd) 150 °C’de 20. s e) 150 °C’de 30.s f) 150 °C’de 40. s g) 150 °C’de 50. sh) 150 °C’de 60. si) 150 °C’de 70. s j) 150 °C’de 80. sk) 150 °C’de 90. s l) 150 °C’de 120. s (son şekli)



Şekil 7.65. %5 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C’de 1. s b) 130 °C’de deforme hali (-5 °C’de 5dk bekletildi) c) 150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 5. s e) 150 °C’de 10. s f) 150 °C’de 20. s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. si) 150 °C’de 50. s j) 150 °C’de 60. s k) 150 °C’de 90. s l) 150 °C’de 120. s

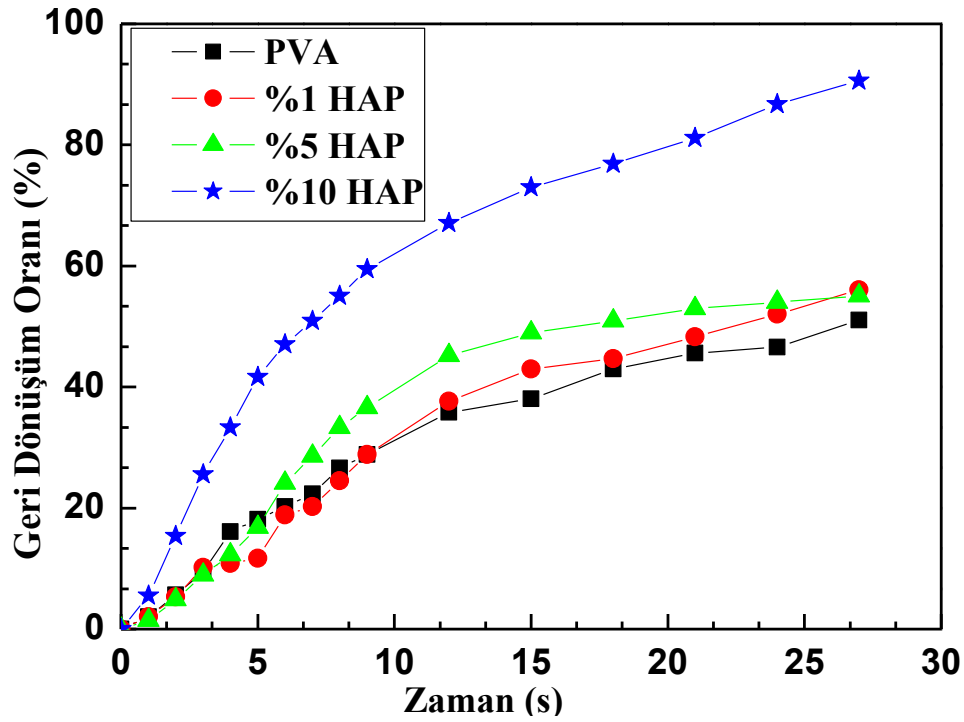


Şekil 7.66. %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin şekil hatırlama testi a) 130 °C’de 1. s b) 130 °C’de deforme hali (-5 °C’de 5 dk bekletildi) c) 150 °C’de 1. s d) 150 °C’de 15. s e) 150 °C’de 20. sf) 150 °C’de 25. s g) 150 °C’de 30. s h) 150 °C’de 40. s i) 150 °C’de 50. s j) 150 °C’de 60. s k) 150 °C’de 90. s l) 150 °C’de 120. s

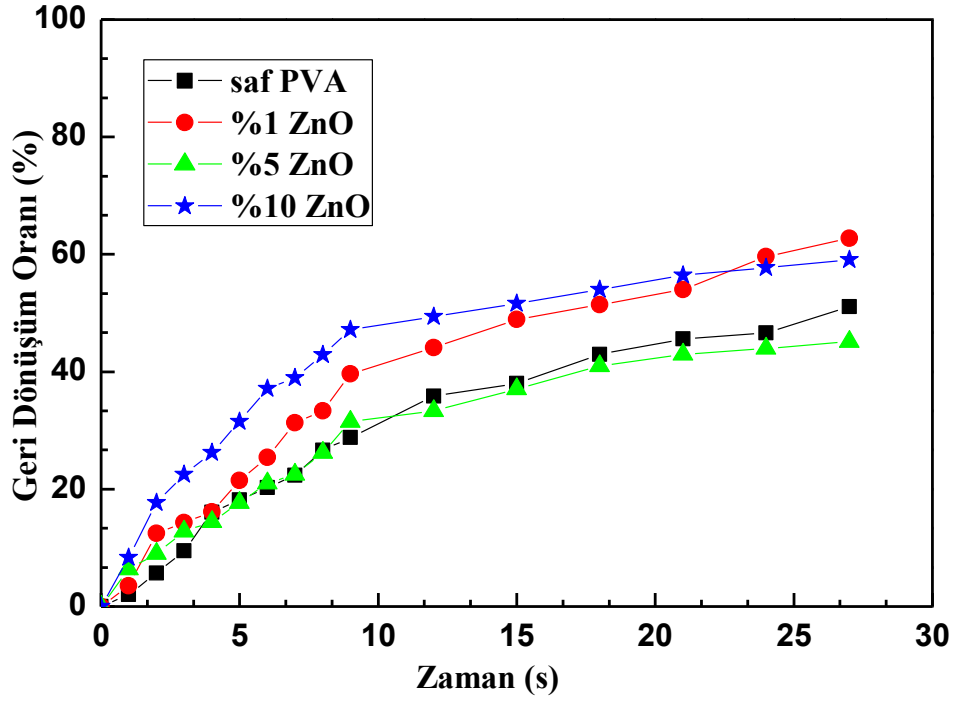
Şekil 7.64, Şekil 7.65 ve Şekil 7.66’de verilen sırasıyla %1, %5 ve %10 TiO₂ katkılı PVA numuneleri için şekil hatırlama testi sonuçlarına göre, katkılandırma miktarlarının artışına göre şekil hatırlama oranları değişmiştir. Katkılama oranına bağlı olarak ilk şekillerine dönme hızları da değişmiştir. Numunelerin son şekilleri de yine katkı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Numunelerin ilk on sn içerisinde şekillerinde ani değişiklikler meydana gelirken zamana bağlı olarak bu değişimler azalmaktadır. Numuneler ilk şekillerine yaklaşık 1 veya 1.5 dakikada dönmüşlerdir. Şekillerde de görüldüğü gibi uygulanan T_g sıcaklığı üzerindeki sıcaklıkta numuneler deforme şeklinden kurtulup ilk şekillerine tekrar dönmüşlerdir.

7.2.5.2. Geri Dönüşüm Oranı Ölçüm Sonuçları

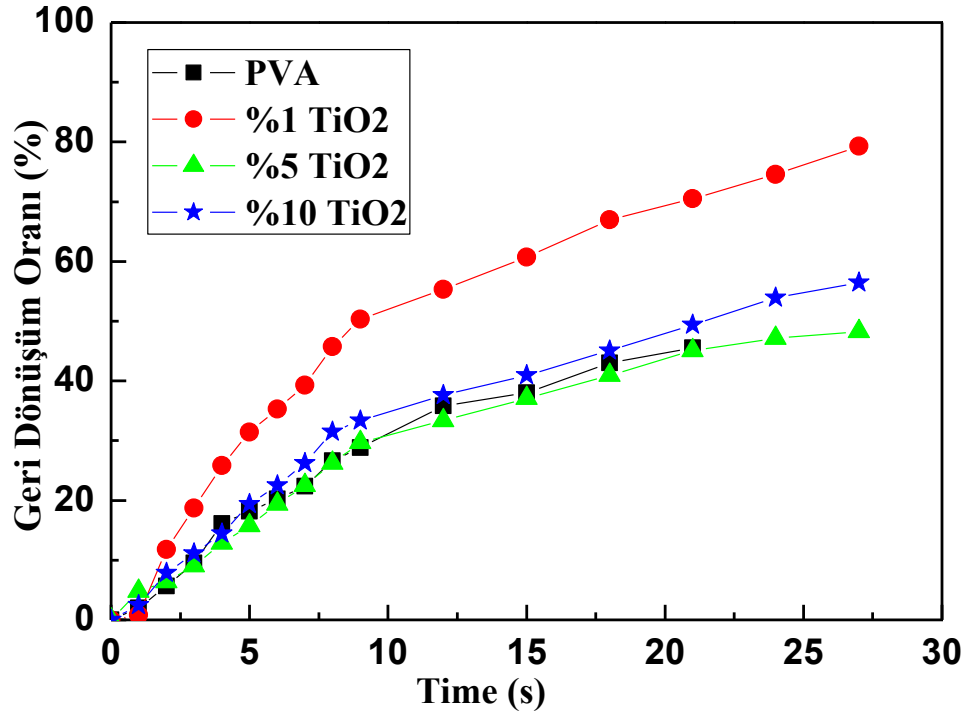
130 °C’de deforme edilen tüm numuneler 150 ° C’ de eski şekillerine tekrar dönmeleri sağlanmıştır. Bu sıcaklıklar PVA’nın Tg geçiş sıcaklığı 45°C ve 65 °C üzerindedir. Eski şekline dönmesi için 150 °C’de sızılan numunelerin zamana bağlı olarak geri dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Bu oran katkı oranlarına ve katkılılandırıldıkları maddeye göre farklılık göstermiştir. Şekil 7.67’te HAP katkılı PVA, Şekil 7.68’te ZnO katkılı PVA, Şekil 7.69’te ise TiO₂ katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm oran eğrileri verilmiştir. PVA numunesinin eğrileri her grafikte yinelenerek verilmiştir.



Şekil 7.67. Katkısız PVA ve %1, %5 ve %10 HAP katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm oranı-zaman eğrileri



Şekil 7.68. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 ZnO katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm oranı-zamaneğrileri



Şekil 7.69. Katkısız PVA ve %1, %5, %10 TiO₂ katkılı PVA numunelerinin geri dönüşüm-zaman eğrileri

Şekil 7.67’te verilen HAP katkılı PVA numuneleri için geri dönüşüm oranı-zaman eğrilerine bakıldığında; saf PVA’ya göre katkılı numunelerin geri dönüşüm oranları daha yüksektir. En yüksek oranı ise %10 HAP katkılı PVA numunesi göstermektedir. Bu oran yaklaşık 80 değerindedir. Şekil 7.68’da verilen ZnO katkılı numuneler için yine katkılama miktarına göre geri dönüşüm oranlarında artış gözlenmiştir. En yüksek oran yaklaşık 60 değerindedir. Son olarak Şekil 5.69’da verilen TiO₂ numuneleri için eğrilere bakıldığında; %1 oranındaki TiO₂ en yüksek artışı göstermektedir. En büyük oran yaklaşık 80 değerindedir.

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

PVA hidrojeller oluşturmak üzere farklı çapraz bağlı maddeler ile kolay reaksiyona giren ve suda çözünebilen bir polimerdir. Biyouyumluluk ve mükemmel mekanik özellikleri ile tanınan PVA hidrojeller (PVA-H), kapsamlı araştırmalarda ve yapay kıkırdakların gelişmesinde kullanılmıştır [116,117]. Protez olarak eklem kıkırdakları için umut verici sonuçlar için PVA-H kullanılarak yapılan ön çalışmalar vardır. Belirlenen kendi kendine ayakta durabilen PVA-HAP kompozitleri, termal kaynaklı çözücü kaybı tarafından oluşturulan, yerinde mineralizasyonlarla PVA jel tarafından sentezlenir. Bununla birlikte, tüm su moleküllerini kaybetmiş böyle bir sistem, çok kırılabilir hale gelir ve bu nedenle, herhangi bir uygulama için kullanılamaz. Aksine, PVA çözeltisinin yerinde mineralizasyonu, jelleşme ve bir donma-çözülme işlemi ile eşzamanlı olarak bir çapraz bağlama geçiren, üç boyutlu bir bileşik yapı üretir[118]. Bu tez çalışmasında PVA'yı üç farklı malzemeyle katkılandırarak yeni biyoseramik materyaller ürettik ve bu numunelerin ölçüm sonuçları bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

İlk olarak HAP numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde; HAP tozlarına ait dört farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülemeleri Şekil 7.6'da ve bunlara ait EDX spektrum desenleri, analiz sonuçları ile birlikte Şekil 7.7'de verilmiştir. HAP numunesinin SEM görüntülerine bakıldığında; numunenin mikrogözenekli yapıya sahip olduğu ve birkaç mikrometreyi aşmayan parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Numunenin Ca/P oranı ise Tablo 7.4'te gösterilen EDX analizi sonucunda 1,70 olarak bulunmuştur ve bu değer ise orijinal hidroksiapatit yapıya ait olan 1,67 değerine çok yakındır.

PVA numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; birkaç mikrometreyi aşmayan parçacıklardan ve fiberlerden (mikro tüpler) oluştuğu görülmektedir (Şekil 7.8). Bu ölçümdeki PVA'nın mikro karakterizasyonunda polimerik karbon zincirinin çapraz bağlanmasıyla oluşan mikro tübül (mikro tüp) dokuma ağı uzun menzilli yayılma göstermektedir. EDX analizi sonucunda C ve O oranları sırasıyla yaklaşık %80 ve %20 olarak bulunmuştur (Tablo 7.6).

HAP katkılı PVA numunelerine bakıldığında; HAP/PVA yüzey mikroyapısını göstermektedir. Açık bir şekilde görülmektedir ki HAP parçacıkları her yerde mevcuttur ve PVA polimer matrisi içinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca PVA mikroyapısının yüzeyleri tamamen HAP parçacıklarıyla kaplanmış olup HAP ve PVA'nın faz arabirimi

(arayüzey) yakın temas halindedirler. Bu yakın temas arayüzeyi, geri dönüşüm ve durağan fazın oluşumuna katkıda bulunur ki bu şekil hatırlama özelliğini korumak için gerekli bir koşuldur [115]. Ayrıca SEM fotoğrafları gösteriyor ki; seçilen hazırlama tekniği HAP/PVA kompozitlerini hazırlamak için etkili bir yaklaşım olmalı ve PVA polimer matrisinin şekil hatırlama etkisini koruması koşuluyla biyomedikal mühendisliği için uygulanabilmelidir [115]. Katkılama oranı arttıkça bu özelliklerinde arttığı gözlenmektedir.

%1 HAP katkılı PVA numunesine bakıldığında; kalsiyum fosfat partikülleri veya parçaları üst yüzey üzerinde görülmektedir. Katkılama oranı arttıkça nispeten bu dağılımlar biraz daha düzenlidir.

EDX analiz sonuçlarına göre; verilen oranlar katkılama miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu oranların yaklaşık değerler vermesinin sebebi, seçilen nokta spektrumundaki yığılmadan ve malzemelerin heterojen olmasından kaynaklanmaktadır [119].

ZnO katkılı PVA numunesi incelendiğinde; ZnO/PVA nano fiberleri tek düze yapı şeklini onaylamaktadır. Heterojen morfolojiye sahip numune parçacıkları, küresel ve silindirik yapılarda gözlemlenebilmektedir. Bunu en fazla %10 ZnO katkılı PVA numunesi için gözlemlemek mümkündür. Silindirik yapıların uzunluğu yaklaşık birkaç μm uzunluğundadır. Hiçbir katkı maddesi bulunmazken parçacıkların morfolojisinin baskın olarak küresel olduğu gözlemlenmektedir [120]. Bu SEM görüntüleri polimer matrisine ZnO dispersiyonu ile saf PVA morfolojisindeki değişiklikleri doğrulamaktadır. SEM görüntüleri dağılmış bir şekilde nano ZnO'u gösteriyor ki numunenin kristal yapısını daha fazla gösteren takviye konsantrasyonunun artışı gibi daha fazla yoğunluk (doluluk) vardır ve saf PVA ile karşılaştırıldığında daha pürüzlü bir görüntüye sahiptir. EDX spektrumlarında; takviye konsantrasyonu arttığında oksijen ve çinko içeriğinde artış görülmektedir. Karbon, oksijen ve çinko elementlerinin varlığı da spektrumlarda görülmektedir. Literatürle yaklaşık uyum içinde olduğu gözlenmektedir[121].

Son olarak TiO_2 katkılı PVA numuneleri incelendiğinde; farklı büyütme oranlarında verilen numunelerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Bu PVA/ TiO_2 bileşik polimer numunesinin yüzey morfolojisi PVA- TiO_2 kümelerinin birçok farklı boyutlarını veya rasgele üst yüzeyi üzerine dağıtılan parçaları göstermektedir. PVA parçaları içine gömülü TiO_2 'lerin boyutları 0.1-10 μm olduğu bulunmuştur. Şekillerde görüldüğü gibi nano TiO_2 partikülleri PVA polimer matrisi içinde iyi bir şekilde dağılmadığı görülmektedir. EDX sonuçlarına göre ise; katkılama oranı arttıkça Ti oranının arttığı görülmektedir. Bu ise numunenin hemen hemen homojenliğe yakın olduğunu

göstermektedir. Homojen bir PVA/TiO₂ edinme, nano boyutlu TiO₂ parçalar veya birikinti olmadan kompozit elde etme önemli konu haline gelecektir. TiO₂ katkılı PVA numuneleri için sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [122].

Şekil hatırlama etkilerinin sonucunda kompozitlerin saf PVA'ya oranla daha iyi şekil hatırlama özelliği sergilediği görülmüştür.

FTIR ölçüm sonuçlarına göre; PVA numunesine ait karakteristik pik değerleri 1000-1300 cm⁻¹ ve geniş bölge olan 3000-3500 cm⁻¹ aralığı PVA'nın karakteristiğidir ve bu pik değerleri sırasıyla C-O ve O-H gerilme bantlarına karşılık gelmektedir [114]. Şekil 5.28'da verilen PVA numunesine ait FTIR spektrumunda bu pik değerleri 1093 cm⁻¹ ve 3303 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerlerin literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir [114].

PVA numunesine HAP malzemesini katkıladığımızda bu pik değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. %1 HAP katkılanıldığında, C-O grubundaki 1093 cm⁻¹ pik değeri değişmemesine karşın O-H grubunu oluşturan 3303 cm⁻¹ değeri 3287 cm⁻¹'e düşmüştür. %5 HAP katkılanıldığında, C-O grubundaki 1043 cm⁻¹ pik değeri düşerken O-H grubunu oluşturan 3303 cm⁻¹ değeri de 3290 cm⁻¹'e düşmüştür. %10 HAP katkılı PVA numunesinin değerleri ise 1036 cm⁻¹ ve 3300 cm⁻¹'e düşmüştür. Burada gözlemlenen tüm pik değerlerinin literatürle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir [123].

PVA'ya ZnO katkıladığımızda %1, %5 ve %10 katkı oranlarındaki tüm numuneler için bu pik değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [124]. FTIR ölçüm sonuçlarında daha yüksek termal kararlılık gerilme mukavemetindeki azalma ve uzamadaki kopmalar gözlenmektedir [124].

PVA'ya TiO₂ katkıladığımızda ise; katkılama oranlarına göre farklılıklar gözlenmektedir. %1 oranında TiO₂ eklendiğinde C-O grubundaki 1093 cm⁻¹ pik değeri düşerken O-H grubunda değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.35). %5 ve %10 oranlarında katkılanan TiO₂ için bu değerlerin her ikisinde de düşüş olduğu görülmektedir (Şekil 5.36, Şekil 7.37). Literatüre göre yaklaşık pik değerleri elde edilmiştir [125].

Optiksel ölçüm sonuçlarına göre; HAP katkılı PVA numuneleri için optiksel ölçüm sonuçlarına baktığımızda, absorbans-dalga boyu spektrumları Şekil 5.38'da gösterilmiştir. Absorbans değeri 300 nm ile 360 nm aralığında düşüş göstermektedir. 400-800 nm aralığında dalga boyunda artış gözlenmektedir. Katkılama miktarına göre absorbans değeri artarken transmittans değerleri azalmaktadır. Katkısız PVA için bu değer yaklaşık %90 iken %10 HAP katkılı PVA'nın değerinin yaklaşık %75 olduğu gözlenmektedir (Şekil 5.

39). 300-400 nm aralığında artış göstermektedir.Şekil 7.40'deki reflektans değerlerine bakıldığında, katkılama oranları arttıkça reflektans değerleri artmıştır. Bu artışlar yaklaşık 300-400 nm aralığında gerçekleşmiştir.

ZnO katkılı PVA numuneleri için optiksel ölçüm sonuçları için Şekil 5.41'deki absorbans değerlerinin yaklaşık 300-400 nm aralığında düştüğü ve katkı miktarının artırılmasıyla ise arttığı gözlemlenmektedir. Transmittans sonuçlarına bakıldığında; Şekil 5.42'ta katkılama miktarını artmasıyla transmittans değerlerinin azalması gerekirken bu değerlerde küçük sapmalar görülmektedir. Tüm oranlar için dalga boyu başlangıç değeri yaklaşık 400 nm'dir. Reflektans değerleri için ise katkılama miktarına göre reflektans değerleri artmıştır %10 ZnO katkılı PVA numunesi için reflektans değerinin diğerlerine kıyasla çok yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 7.43)

TiO₂ katkılı PVA numune için absorbans değerine bakıldığında; diğer numunelerde olduğu gibi katkılama oranı arttıkça absorbans, transmittans ve reflektans değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 7.44, Şekil 7.45 ve Şekik 7.46).

Absorbans, transmittans ve reflektans değerlerindeki değişim elde edilen numunelerin kullanım alanına göre iyi geçirgenliğe, soğurulmaya ya da yansımaya sahip olup olmadığını açıklamaktadır.

DSC ölçüm sonuçları: Saf PVA için T_g (cam geçiş sıcaklığı) değeri yaklaşık olarak 73 °C'dir [127]. Şekil 7.45'te gösterilen saf PVA numunesinin DSC ölçüm sonucuna göre pik değeri 73 °C'dir. Bu değer PVA'nın cam geçiş sıcaklığıdır. HAP numunesi katkılılandırıldığında T_g değerinin yükseldiği görülmektedir. Şekil 7.48, Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de verilen üç farklı katkılılandırmada da bu değerler 80 °C'nin üzerindedir. Bu sonuçlar literatürle uyum göstermektedir [123].

ZnO katkılılandırıldığında T_g değeri yükselmiştir. Bu değerler Şekil 7.51, Şekil 7.52 ve Şekil 5.53'de verilmiştir ve literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür [126].

TiO₂ katkılı PVA numuneleri için DSC ölçüm sonuçları Şekil 7.54, 7.55 ve 7.56'te gösterilmiştir. Bu değerlerin PVA'nın T_g sıcaklığı üzerinde olduğu görülmektedir. Literatüre baktığımızda bu değerlerin yükseldiği görülmektedir ve literatürle uyumludur [122].

HAP, ZnO ve TiO₂ katkılı PVA numuneleri için şekil hatırlama testi sonuçlarına göre katkılanan her numune için ilk şekline dönme oranları farklıdır. Saf PVA'ya göre daha hızlı şekil alabildiği ve ilk şekline daha yakın şekle dönebildiği gözlemlenmiştir.

HAP katkılı PVA numunesi için PVA matrisi içindeki HAP parçacıkları şekil hatırlama etkisinde büyük rol oynamaktadır [115]. Aynı şekilde diğer katkı malzemeleri de saf PVA numunesine göre daha başarılı sonuçlar göstermektedirler.

Katkılama oranlarındaki farka göre ilk şekline dönebilme hızlarının farklı olduğu gözlenmiştir. Bu ise en iyi şekilde biyoseramik malzeme elde etmenin kompozit malzemelerle mümkün olabileceğini göstermektedir. Kullanım alanına göre ise biyoseramik malzemelerin bu özellikleri en uygun şekilde değerlendirilecektir. Farklı ağırlık oranlarındaki kompozitler başarılı sonuçlar vermiştir. Bu kompozitler istenilen şekil hatırlama etkisi sergilemektedirler. Vücutta kullanılacak şekil hatırlama özelliklerini farklı nanomalzemelerle geliştirdiğimiz biyomalzeme esaslı plastik şekil hatırlamalı malzeme olarak üretilen plastiklerin biyomalzeme olarak kullanılmasını ümit ediyoruz.

9. KAYNAKLAR

- [1] **Duerig TW., Pelton AR.,** Stockel D. An overview of nitinol medical applications. *Mater Sci Eng A* 1999;273–275:149–60.
- [2] **Hu Z., Zhang X., Li Y.,** Synthesis and application of modulated polymer gels. *Science* 1995;269:525–7.
- [3] **Liu GQ, Ding XB, Cao YP, Zheng ZH, Peng YX.** Shape memory of hydrogen-bonded polymer network/poly (ethylene glycol) complexes. *Macromolecules* 2004;37(6):2228–32.
- [4] **Lendlein A,** Langer R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science* 2002;296:1673–6.
- [5] **Osada Y, Matsuda A.** Shape memory in hydrogels. *Nature* 1995;376:219–21.
- [6] **Beloshenko VA, Varyukhin VN, Voznyak YV.** Electrical properties of carbon-containing epoxy compositions under shape memory effect realization. *Composites: Part A* 2005;36:65–70.
- [7] **Charlesby A.** Atomic radiation and polymers. Oxford: Pergamon Press; 1960. p. 198–257.
- [8] **Keusch P, Greer D, Rozembersky J.** NASA contactor report 1969. NASA CR-1384.
- [9] **Kitahara S, Nagata N.,** A polynorbornene showing shape-memory effect. Japanese Patent, 535520,1984.
- [10] **Kitahara S, Nagata N.** Cross-linked polymer having shape memorizing property, method of its use and molded article having shape memory. US Patent 5043396,1991.
- [11] **Yang B, Huang WM, Li C, Li L, Chor JH.** Qualitative separation of the effects of carbon nano-powder and moisture on the glass transition temperature of polyurethane shape memory polymer. *Scripta Mater* 2005;53:105–7.
- [12] **Anderson DG, Burdick JA, Langer R.** Smart biomaterials. *Science* 2004;305:1923–4.
- [13] **Metcalf A, Desfaits AC, Salazkin I, Yahia LH, Sokolowski WM, Raymond J.** Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions. *Biomaterials* 2003;24:491–7.

- [14] **Langer R, Tirrell DA.** Designing materials for biology and medicine. *Nature* 2004;428:487–92.
- [15] **Lendlein A, Schmidt AM, Langer R.** AB-polymer networks based on oligo (ε-caprolactone) segments showing shape-memory properties. *PNAS* 2001;98(3):842–7.
- [16] **Lendlein A, Schmidt AM, Schroeter M, Langer R.** Shape-memory polymer networks from Oligo (ε-caprolactone) Dimethacrylates. *J. Polym Sci A* 2005;43:1369–81.
- [17] **Xiaotong Zheng, Shaobing Zhou, Xiaohong Li, Jie Weng,** Shape memory properties of poly(D,L-lactide)/hydroxyapatite composites, School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, PR China, Received 23 January 2006; accepted 8 March 2006, *Biomaterials* 27 (2006) 4288–4295
- [18] **Arslandağ İ.,** Hidroksiapatitin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı, Yıldız Teknik Üniversitesi Lisans Tezi, İstanbul, 2006.
- [19] **Ekmen M.,** Hidroksiapatit Kristallerinin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı, Yıldız Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2009.
- [20] **Erman Y.,** “Gözenekli Hidroksiapatitten İlaç Salımının İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2009
- [21] **Wang ZL., Kang ZC.,** 1998. Functional and smart materials, *New York: Plenum Publishing Corp*, 514 pp.
- [22] **Wei ZG., Sanstrom R., Miyazaki S.,** 1998. Shape memory materials and hybrid composites for smart system –part I shape-memory materials, *Journal of Materials Science*, 33:3743-62.
- [23] **Wei ZG., Sanstrom R., Miyazaki S.,** 1998. Shape memory materials and hybrid composites for smart system –part I shape-memory materials, *Journal of Materials Science*, 33:3763-83.
- [24] **Sun L., Huang WM., Ding Z., Zhao Y., Wang CC., Purnawali H., Tang C.,** 2012, Stimulus-responsive shape memory materials, *a review, Materials & Design*, 33:577–640.
- [25] **Hu JL., Chen SJ.,** 2010, review of actively moving polymers in textile applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20:3346–55.

- [26] **Kim BK., Lee SY., Xu M.**, 1996. Polyurethanes having shape memory effects, *Polymer*, 37:5781–93.
- [27] **Lendlein A., Langer R.**, 2002. Biodegradable elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications, *Science*, 296:1673–6.
- [28] **Lendlein A., Jiang HY., Junger O., Langer R.**, Light-induced shapememory polymers, 2005. *Nature*, 434:879–82
- [29] **Liu C., Qin H., Mather PT.**, 2007. Review of progress in shape-memory polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 17:1543–58.
- [30] **Miaudet P., Derre A., Maugey M., Zakri C., Piccione PM., Inoubli R., Poulin P.**, 2007. Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition, *Science*, 318:1294–6.
- [31] **Hu, JL.**, 2007. Shape memory polymers and textiles, *Cambridge England: Woodhead Publishing Limited*, 360 pp.
- [32] **Ratna D., Karger-Kocsis J.**, 2008. Recent advances in shape memory polymers and composites, *areview, Journal of Materials Science*, 43:254–69.
- [33] **Mather PT., Luo XF., Rousseau IA.**, 2009. Shape memory polymer research, *Annual Review of Materials Research*, 09;39:445–71.
- [34] **Meng H., Hu JL.**, 2010. A brief review of stimulus-active polymers responsive to thermal, light, magnetic, electric, and water/solvent stimuli, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 21:859–85.
- [35] **Xie T.**, 2010. Tunable polymer multi-shape memory effect, *Natur*, 464:267–70.
- [36] **Hu JL.**, 2011. Adaptive and functional shape memory polymers, textiles and their applications, *London England: Imperial College Press Publisher*, 392 pp.
- [37] **Langer R., Tirrell DA.**, 2004. Designing materials for biology and medicine, *Nature*, 428:487–92.
- [38] **Lendlein A., Kelch S.**, 2002. Shape-memory polymer, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41:2034–57
- [39] **Tobushi H., Hara H., Yamada E., Hayashi S.**, 1996. Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series, *Smart Materials and Structures*, 5:483–91.
- [40] **Jinlian Hu., Yong Zhu.**, 2012. Huahua Huang., Jing Lu., Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications, *The Hong Kong Polytechnic University*, 37 (2012) 1720– 1763.

- [41] **Sokolowski W.**,2012.Lightweight shape memory self-deployable structures for gossamer applications, *In: 45th AIAA/ASME Structures, Structural Dynamic and Materials Conference*, 2004, p. 13, <http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/38006/1/04-0897.pdf>.,
- [42] **WM, Huang., C.L, Song., YQ, Fu., CC, Wang., Y Zhao., H. Purnawali ., HB, Lu., C. Tang .,Z. Ding ., J.L. Zhang**, 2013. Shaping tissue with shape memory materials, *School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore,Shanghai Institute for Minimally Invasive Therapy, University of Shanghai for Science and Technology, 516 Jun Gong Road, Shanghai 200093, PR China, Thin Film Centre, University of the West of Scotland, Paisley, PA1 2BE, UK, National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, PR China*. 65 (2013) 515–535
- [43] **Rousseau IA., Mather PT.**, 2003. Shape memory effect exhibited by smectic liquid crystalline elastomers, *Journal of the American Chemical Society*, 125:15300–1.
- [44] **Li JH., Viveros JA., Wrue MH., Anthamatten M.**, 2007.Shape-memory effects in polymer networks containing reversibly associating side-groups, *Advanced Materials*, 07;19:2851–5.
- [45] **Zhang S., Yu ZJ., Govender T., Luo HY., Li BJ.**, 2008. A novel supramolecular shape memory material based on partial alpha-CD-PEG inclusion complex, *Polymer*, 49:3205–10.
- [46] **Zhu Y., Hu JL., Luo HS., Young RJ., Deng LB., Zhang S., Fan Y., Ye GD.**, 2012. Rapidly switchable water-sensitive shape-memory cellulose/elastomer nano-composites, *Soft Matter*, 8: 2509–17.
- [47] **Behl M., Lendlein A.**, 2007. Actively moving polymers, *Soft Matter*, 3:58–67.
- [48] **Zheng XT., Zhou SB., Li XH., Weng H.**, 2006. Shape memory properties of poly(D,L-lactide)/hydroxyapatite composites, *Biomaterials*, 27:4288–95.
- [49] **Jang MK., Hartwig A., Kim BK.**, 2009. Shape memory polyurethanes crosslinked by surface modified silica particles, *Journal of Materials Chemistry*, 19:1166–72.

- [50] **Ivens J., Urbanus M., De Smet C.**, 2011. Shape recovery in a thermoset shape memory polymer and its fabric-reinforced composites, *Express Polymer Letters*, 5:254–61.
- [51] **Fan K., Huang WM., Wang CC., Ding Z., Zhao Y., Purnawali H., Liew KC., Zheng LX.**, 2011. Water-responsive shape memory hybrid: design concept and demonstration, *Express Polymer Letters*, 5:409–16.
- [52] **Lendlein A., Schmidt AM., Langer R.**, 2001. AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98:842–7.
- [53] **Luo XL., Zhang XY., Wang MT., Ma DZ., Xu M., Li FK.**, 1997. Thermally stimulated shape-memory behavior of ethylene oxide-ethylene terephthalate segmented copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 64:2433–40.
- [54] **Zhu G., Liang G., Xu Q., Yu Q.**, 2003. Shape-memory effects of radiation crosslinked poly(epsilon-caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, 90:1589–95.
- [55] **del Rio E., Lligadas G., Ronda JC., Galia M., Cadiz V., Meier MAR.**, 2011. Shape memory polyurethanes from renewable polyols obtained by ATMET polymerization of glyceryl triundec-10-enoate and 10-undecenol, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212:1392–9.
- [56] **Yang D., Huang W., Yu JH., Jiang JS., Zhang LY., Xie MR.**, 2010. A novel shape memory polynorbornene functionalized with poly(epsilon-caprolactone) side chain and cyano group through ring-opening metathesis polymerization, *Polymer*, 51:5100–6.
- [57] **Luo XF., Mather PT.**, 2010. Triple-shape polymeric composites (TSPCs), *Advanced Functional Materials*, 20:2649–56.
- [58] **Zhang H., Wang H., Zhong W., Du Q.**, 2009. A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism, *Polymer*, 50:1596–601.
- [59] **Sahoo NG., Jung YC., Goo NS., Cho JW.**, 2005. Conducting shapememory polyurethane-polypyrrole composites for an electroactive actuator, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290:1049–55

- [60] **Cho JW., Kim JW., Jung YC., Goo NS.,** 2005. Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes, *Macromolecular Rapid Communications*, 26:412–6.
- [61] **Schmidt, AM.,** 2006. Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles, *Macromolecular Rapid Communications*, 27:1168–72.
- [62] **Mohr R., Kratz K., Weigel T., Lucka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A.,** 2006. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103:3540–5.
- [63] **Leng JS., Zhang DW., Liu Y., Yu K., Lan X.,** 2010. Study on the activation of styrene-based shape memory polymer by medium-infrared laser light, *Applied Physics Letters*, 96:111905/1–111905.
- [64] **Aoki D., Teramoto Y., Nishio Y.,** 2007. SH-containing cellulose acetate derivatives: preparation and characterization as a shape memory recovery material, *Biomacromolecules*, 8:3749–57.
- [65] **Wu LB., Jin CL., Sun XY.,** 2011. Synthesis, properties, and light induced shape memory effect of multiblock polyesterurethanes containing biodegradable segments and pendant cinnamamide groups, *Biomacromolecules*, 12:235–41.
- [66] **Chen SJ., Hu JL., Yuen CWM., Chan LK.,** 2009. Novel moisture-sensitive shape memory polyurethanes containing pyridine moieties, *Polymer*, 50:4424–8.
- [67] **Lan X., Liu YJ., Lv HB., Wang XH., Leng JS., Du SY.,** 2009. Fiber reinforced shape memory polymer composite and its application in a deployable hinge, *Smart Materials and Structures*, 18:024002/1–24002.
- [68] **Yu XJ., Zhou SB., Zheng XT., Guo T., Xiao Y., Song BT.,** 2009. A biodegradable shape-memory nanocomposite with excellent magnetism sensitivity, *Nanotechnology*, 20:235070/1–235070.
- [69] **Kumar UN., Kratz K., Behl M., Lendlein A.,** 2012. Shape-memory properties of magnetically active triple-shape nanocomposites based on a grafted polymer network with two crystallizable switching segments, *Express Polymer Letters*, 6:26–40.
- [70] **Cuevas JM., Alonso J., German L., Iturrondobeitia M., Laza JM., Vilas JL., Leon LM.,** 2009. Magneto-active shape memory composites by incorporating

- ferromagnetic microparticles in a thermo-responsive polyalkenamer, *Smart Materials and Structures*, 18:075003/1–75003.
- [71] **Golbang A., Kokabi M.**, 2010. Magnetic field actuation of shape memory nanocomposites, *Advanced Materials Research*, 123–125:999–1002.
- [72] **Zeng M., Or SW., Chan HLW.**, 2010. dc- and ac-magnetic field-induced strain effects in ferromagnetic shape memory composites of Ni-Mn-Ga single crystal and polyurethane polymer, *Journal of Applied Physics*, 107:09A942/1–3.
- [73] **Zhang DW., Liu YJ., Leng JS.**, 2010. Magnetic field activation of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder, *Advanced Materials Research*, 123–125:995–8.
- [74] **Gökçek, E.,I.**,”Ortopedik İmplant ve Protez Tasarımı İçin Biyomalzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tez Çalışması, 2006.
- [75] **Pasinli, A.**, 2004. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (4) 25-34, 2004.
- [76] **Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.L., Luscher, P. and Mathey, M.**, 1996. Tissue engineering scaffolds using superstructures, *Biomaterials*, 17, 83-91, 1996.
- [77] **Pasinli, A., Aksoy, S.R.**, Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit, *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, Cilt: 1, No: 1, 2010 (41-51)
- [78] **Akdemir, Z.,S.**, Doku Mühendisliğinde Kullanılacak Yeni Polimerik Malzemelerin Geliştirilmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 2009.
- [79] **Gümüşderelioğlu, M.**,Temmuz 2002, *Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik*, Sayısı, s. 2-4, 23, TÜBİTAK.
- [80] **Ergun, C. Elmas, N. Olacy, E.** 2004. Biyoseramik Malzemelerin Özellikleri ve Uygulamaları 10. *Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi*, Denizli, 14-16 Nisan
- [81] **Kay C, Dee, David, A. Puleo and Rena, Bizios**, 2002. *Tissue-Biomaterial Interactions*, Wiley-Liss Inc. Pub., New York

- [82] **Willems, G., Lambrechts, P. Ve Bream, M.,** (1992), “Classification of Dental Composites According to their Morphological and Mechanical Characteristics”, *Dent. Mater.*, 8:310-319.
- [83] **Labella R., Braden M.,Deps S.,**(1994), Novel Hydroxyapatite-based Composites *Biomaterials* 15:1197-1208.
- [84] **Fathi MH, Hanifi A, Mortazavi V.** Preparation and bioactivity evaluation of bonelike hydroxyapatite nanopowder. *J Mater Process Technol* 2008;202:536–42.
- [85] **Fathi MH, Hanifi A.** Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol–gel method. *Mater Lett* 2007;61:3978–83.
- [86] **Wang F, LiMS, Lu YP, Qi YX.** A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. *Mater Lett* 2005;59:916–9.
- [87] **Carter C, Norton M.** *Ceramic materials: science and engineering.* Springer; 2007.
- [88] **P.Q. Franco , C.F.C. João, J.C. Silva , J.P. Borges,**Electrospun hydroxyapatite fibers from a simple sol–gel system, CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal
- [89] **Billotte, W.G.,** 2000. *Ceramic Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition.* CRC Press LLC, 2000.
- [90] **Tas A.C.,** 2000. Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37 °C in Synthetic Body Fluids,*Biomaterials*, 21, 1429–1438, 2000.
- [91] **Shi, D. (Editor),** 2006. *Introduction to Biomaterials,* Tsinghua University Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Beijing.
- [92] **Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C. and Miao, X.,** 2003, Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering, *Biomaterials*, **24**, 667-675.
- [93] **Hench, L.L.,**1998, Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*,**81**, 1705-1728.
- [94] **Çiftçioğlu, R.,**2000. The Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Bioceramic Implant Material, *Master Thesis,* İzmir Institute of Technology, İzmir.
- [95] **Oktar, F.N.,**2007, Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceram. Int.*,**33**, 1309-1314.

- [96] **Erkmen, E.Z.**,1999, The effect of heat treatment on the morphology of D-Gun sprayed hydroxyapatite coatings, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **48**, 861–868.
- [97] **Hayek, E., and Newesly, H.**, 1963. Pentacalciummonohydroxyorthoph., *Inorg. Synth.*, 7, 63, 1963.
- [98] **Tas, A.C.**, 1998. “*in situ* Coating of Calcium Hydroxyapatite on Titanium or Stainless Steel Surfaces at 37°C in Synthetic Body Fluids,” 4. Seramik Kongresi, Tebligler Kitabı, Cilt 2, pp. 661-667, 22-25 Eylül 1998, Eskisehir.
- [99] **Oktar, F.N., Goller, G.,Heybeli, N., Varol, R.**,2002. İnsan dişi kullanılarak gozenekli biyoseramik üretimi, *Deneysel Arastırma*, Vol. 13, No. 2, 99-104, 2002.
- [100] **Weng, W., and Baptista, J.L.**, 1997. A New Synthesis of Hydroxyapatite, *Jour. of the European Ceramic Society*, 17, 1151-1156, 1997.
- [101] **Tas A.C.**, 2001. Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers. *Jour. Of Amer. Ceram. Soc.*, 84, 2, 295-300, 2001.
- [102] **Ersun M.** (2004), "Hidroksiapatit Üretimi ve Kullanım Alanları", Yıldız Teknik Üniversitesi Lisans Tezi, İstanbul.
- [103] **K,P, Sanosh., M,C, Chu., A, Balakrishnan., T,N, Kim., S,J, Cho.**, 2009, “Preparation and characterization of nano–hydroxyapatite powder using sol – gel technique”, *Bulletin of Material Science* 32 (2009) 465–470.
- [104] **Tirrell, M., Kokkoli, E.**, 2001. The role of surface science in bioengineer materials, California, 2001
- [105] **Bajpai, P.K.**, 1990. Ceramic Amino Acid Composites for Repairing Traumatized Hard Tissues. In: *Handbook of Bioactive Ceramics*, vol.II: Ca-P and HA Ceramics. Yamamuro, T., Hench, L.L., and Wilson-Hench, J., Eds. p. 255-270, CRC Pres, Bato Raton, FL, 1990.
- [106] **Yetkin, H.**, 2001. Ortopedi ve Travmatolojide Biomateryaller. 8th Biomedical Science and Technology Symposium (BĐOMED8), IL02, METU Ankara/TURKEY, September 5-8, 2001.
- [107] **Bajpai, P.K., Fuchs, C.M.**, 1985, Development of a hydroxyapatite bone grout. In: *proceedings of the first annual scientific session of the academy of surgical research*. San Antonio, Texas, Hall, C.W. Ed. p. 50-54, Pergamon Pres, New York, NY, 1985.

- [108] **Capello, W.N., D'Antonio, J.A., Finberg, J.R., Manley, M.T.**, 1997. HA-coated total hip femoral components inpatients less than fifty years old., *Jour. of Bone Joint Surg.*, 79A, 1023-1029, 1997.
- [109] **Ateş, T.**, 2012, Production of metal oxide semiconductor materials and preparation of quartz crystal microbalance humidity sensors, *Physics and Physics Engineering*, Doctorated Tesis, Firat University.
- [110] **Esen, B.**,2011, Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [111] **Orman, Y.**, 2014, Nano yapılı Titanyum dioksit ince filmlerin büyütülmesi ve nem sensörlerinin üretilmesi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [112] **Şahin, F.**, 2009, Nano TiO₂ sentezi ve uygulaması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [113] **Görgün, K.**,2011, nano yapılı ZnO filminin sol-jel yöntemi ile farklı hazırlama parametrelerine bağlı olarak elde edilmesi ve fiziksel karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [114] **Jatindranath Maiti., Nitul Kakati., Seok Hee Lee., 2011, Seung Hyun Jee., Young Soo Yoon.**, PVA nano composite membrane for DMFC application, Energy and Sensor Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon Dong, Seoul 120-749, South Korea, 201 (2011) 21–26.
- [115] **Deng C., Wang B., Dongqin X., Zhou S., Duan K., Weng J.**, 2012, Preparation and shape memory property of hydroxiapatite/poly (vinyl alcohol) composite, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 51:13, 1315-1318
- [116] **T, Noguchi., T, Yamamuro., M, Oka., P, Kumar., Y, Kotoura., SH, Hyon., Y, Ikada., J, Appl.**, *Biomater*, 2 (1991) 101.
- [117] **A, Sinha., S, Nayar., A, Agrawal., D, Bhattacharya., P, Ramachandrarao., J, Am, Ceram, Soc.**, 86 (2003) 357.
- [118] **Arvind Sinha., Gautam Das., Binay Kumar Sharma., Raja Prabahan Roy., Ashit Kumar Pramanick., Suprabha Nayar.**, 2005, Poly(vinyl alcohol)–hydroxyapatite biomimetic scaffold for tissue regeneration, *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 70–74.

- [119] **I,S, Elashmawi., H,E, Abdel Baieth.,** 2012, Spectroscopic studies of hydroxyapatite in PVP/PVA polymeric matrix as biomaterial, Spectroscopy Department, Physics Division, National Research Centre, Elbohooth Street, Giza, Egypt, Department of Physics, Faculty of Science, Benha University, Benha, Egypt, *Current Applied Physics* 12 (2012) 141e146
- [120] **Etelino F. De Melo., Kleber G.B. Alves., Severino A. Junior., Celso P. De Melo.,** 2013, Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers, Business Media New York, 10.1007/s10853-013-7159-2.
- [121] **K,S, Hemalatha., K, Rukmani., N, Suriyamurthy., B,M, Nagabhushana.,** 2014, Synthesis, characterization and optical properties of hybrid PVA–ZnO nanocomposite: A composition dependent study, *Materials Research Bulletin* 51 (2014) 438–446
- [122] **Chun-Chen, Yang.,** 2006, Synthesis and characterization of the cross linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, *Department of Chemical Engineering, Mingchi University of Technology, Taipei Hsien 243, Taiwan, ROC*, *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 51–60
- [123] **S, UmaMaheshwari., V,K, Samuel., N, Nagiah.,** 2014, Fabrication and evaluation of (PVA/HAp/PCL) bilayer composites as potential scaffolds for bone tissue regeneration application, Department of Chemistry, Karunya University, Coimbatore, India, *Ceramics International* 40(2014)8469–8477.
- [124] **Denice S, Vicentini., Arthur, Smania Jr., Mauro, C.M. Laranjeira.,** 2010, Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers, Mechanical Engineering Department, Federal University of Santa Catarina, University Campus, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 503–508
- [125] **P,K, Khanna., N, Singh., S, Charan.,** 2007, Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA, Nanoscience group, Centre for Materials for Electronics Technology (C-MET), Off Dr. Bhabha Road, Panchawati, Pune 411 008, India, *Materials Letters* 61 (2007) 4725–4730
- [126] **J, Lee., D, Bhattacharyya., A,J, Eastal., J,B, Metson.,** 2008, Properties of nano-ZnO/poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) composite thin films,

Department of Mechanical Engineering, Private Bag 92019, Auckland, New Zealand, Current Applied Physics 8 (2008) 42–47

- [127] **K,E, Strawhecker., E, Manias,** 2000, Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, Department of Material and Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 12, 2943-2949,

ÖZGEÇMİŞ

28.10.1987 yılında Malatya'nın Kuluncak ilçesine bağlı Karlık Köyü'nde doğdu. İlköğretim okulunu Karlık Köyü'nde, ortaokul öğrenimini Sivas Vali Fahri Bey İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini Sivas Kongre (YDA) Lisesi'nde okudu.2010 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisansa başlayarak 2011 yılında mezun oldu aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.