



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ISI VE ELEKTRİKLE TETİKLENEBİLEN ŞEKİL HAFIZALI SEBS-G-MA/ PCL/
GRAFEN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALİH ASKER

DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ISI VE ELEKTRİKLE TETİKLENEBİLEN ŞEKİL HAFIZALI SEBS-G-MA/ PCL/
GRAFEN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALİH ASKER
218115021

DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları' na uygun olarak hazırladığım “ISI VE ELEKTRİKLE TETİKLENEBİLEN ŞEKİL HAFIZALI SEBS-G-MA/PCL/ GRAFEN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Salih ASKER





ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan, doğru yolu gösteren ve yoğun geçen proje çalışmalarından arda kalan zamanlarda lisans döneminden bu yana sürekli desteklerini esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Emre TEKAY' a teşekkür ederim. Yardımlarını esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e, Betül AYBAKAN'a, Vahap Uygur ASLAN ve Tuana ORHUN'a teşekkür ederim. Derslerini derin bir iştahla dinlediğim Polimer Malzeme Mühendisliği bölümünün değerli akademisyenlerine, iş hayatında eksikliklerimi tamamlayarak yüksek lisans sürecimi destekleyen Purotto Kimya A.Ş. ve ArelPOTKAM ailesine teşekkürü bir borç bilirim. İş hayatımı renklendiren, hayatta gülümsememi sağlayan kıymetli arkadaşlarıma, bir an olsun eksikliğini hissettirmeyen maddi ve manevi olarak beni her zaman destekleyen babam Ayhan ASKER'e, annem Şehriban ASKER'e, ablalarıma ve ailemin her bir üyesine teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 221M074 Numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. İlgili projeye desteklerinden dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

TEMmuz-2024

Salih ASKER



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
KISALTMALAR	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT	xix
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Akıllı Polimerik Malzemeler.....	3
2.2.Şekil Hafızalı Polimerler	3
2.3.Şekil Hafızası Etkisi	5
2.3.1.Tek yönlü şekil hafıza etkisi:	5
2.3.2.Çift yönlü şekil hafızası etkisi:.....	6
2.4. Polimer Harmanlar (BLENDLER).....	8
2.5. Şekil Hafızalı Polimer Harmanlar	10
2.5.1.Şekil hafızalı polimer harmanlarda kullanılan malzemeler.....	11
2.5.1.1. SEBS/ SEBS-g-MA.....	11
2.5.1.2 Polikaprolakton (PCL)	12
2.6. Uyarıcılarına Göre Şekil Hafızalı Polimerler.....	13
2.6.1. Isı etkisi	13
2.6.2. Mikrodalga etkisi.....	13
2.6.3. Işık etkisi	14
2.6.4. Elektrik etkisi	14
2.7.1 Elektro aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerde kullanılan iletken dolgular	15
2.7.2. Grafen.....	16
2.8. Literatür Araştırması	17
3. MALZEMELER VE YÖNTEMLER.....	21
3.1. SEBS-G-MA/PCL/GNP Dolgulu Kompozitlerin Çözelti Karıştırma Yöntemiyle Hazırlanması.....	21
3.2. Polimer Harmanların Karakterizasyonu.....	22



3.2.1. Hacimsel elektriksel direnç analizi	22
3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM).....	23
3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	23
3.2.4. Mekanik test analizi	23
3.2.5. Sünme analizi	23
3.2.6. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	24
3.2.7. Isı duyarlı şekil hafızası analizi	24
3.2.8. Joule ısınması analizi	25
3.2.9. Elektro-aktif şekil geri kazanım analizi	25
4. ANALİZ BULGULARI.....	27
4.1. SEBS-G-MA /PCL/GNP Polimer Kompozitlerinin Hacimsel Direnç Ölçümleri	27
4.2 SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin SEM Analizi	27
4.3. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin DSC Analizi.....	29
4.4. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Çekme Testi Analizi	31
4.5. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Dinamik Mekanik Analizi (DMA) ..	33
4.6. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Sünme Analizi	34
4.7. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Analizi ...	38
4.8. Elektrik Gerilimi Altında Isınma Özelliği Analizi	41
4.9.Elektro-Aktif Şekil Hafızası Performansı Analizi	42
5.SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	55



KISALTMALAR

CNT	: Karbon NanoTüp
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GNP	: Grafen Nano Plate
PCL	: Polikaprolakton
SEBS	: Stiren-Etilen-Butilen-Stiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ŞHP	: Şekil Hafızalı Polimer
TMA	: Termomekanik Analiz
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon Sıcaklığı

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Tek Yönlü ve Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	7
Tablo 3.1. Üretilen Polimer Kompozitlerin Kompozisyonları.....	21
Tablo 4.1. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Hacimsel Elektrik Direnci Değerleri	27
Tablo 4.2. SEBS/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DSC Analizi Sonuçları	31
Tablo 4.3. SEBS/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Çekme Testi Sonuçları.....	32
Tablo 4.4. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DMA Sonuçları	34
Tablo 4.5. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Sünme Analizi Sonuçları ...	36
Tablo 4.6. SEBS/PCL 30GNP Kompozitine Ait Farklı Sıcaklık Sünme Analizi Sonuçları.....	37
Tablo 4.7. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Performansı	40



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Şekil Hafıza Özelliklerini Tetikleyen Dış Uyarıcı Çeşitleri [23].....	4
Şekil 2.2. Şekil Hafızası Etkisinin Şematik Gösterimi [23].....	4
Şekil 2.3. Şekil Hafızası Özelliğinin Gösterimi [25]	5
Şekil 2.4. Tek Yönlü Şekil Hafızası Etkisi [23].....	6
Şekil 2.5. ŞHP'lerde Çift Yönlü Şekil Hafızası Etkisi [23].....	7
Şekil 2.6. Şekil hafıza testinde yapıdaki değişimler [30].....	8
Şekil 2.7. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal (b) geçici (c) geri dönmüş [31]	8
Şekil 2.8. Polimer Harmanları Şeması [38].....	9
Şekil 2.9. Karışan ve Karışmayan Polimer Blendlerin Görünümü [39].....	10
Şekil 2.10. SEBS Yapısı [48]	12
Şekil 2.11. SEBS-g-MA Yapısı [51].....	12
Şekil 2.12. PCL Sentezi ve Yapısı [54].....	13
Şekil 2.13. Grafen (I), Grafen oksit (II) ve indirgenmiş Grafen oksit (III) yapısı [71]	16
Şekil 3.1. SEBS/PCL/GNP polimer kompozit filmlerin hazırlanması.....	22
Şekil 4.1. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait hacimsel elektrik direnci – dolgu miktarı grafiği.	27
Şekil 4.2. GNP Dolgusuna ait düşük büyütme (solda) ve yüksek büyütme (sağda) SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.3. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait SEM görüntüleri a) SEBS/PCL-5GNP, b) SEBS/PCL-10GNP, c) SEBS/PCL-20GNP ve d) SEBS/PCL-30GNP... ..	29
Şekil 4.4. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait DSC termogramları a) endotermik eğriler ve b) ekzotermik eğriler	30
Şekil 4.5. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait gerilim-gerinim eğrileri	32
Şekil 4.6. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DMA Grafikleri a) Depolama Modülü-Sıcaklık b) $\tan\delta$ -Sıcaklık	34
Şekil 4.7. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait 25°C'deki Sünme Grafikleri	36
Şekil 4.8. SEBS/PCL 30GNP kompozitine ait farklı sıcaklık sünme analizi sonuçları	37
Şekil 4.9. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait termomekanik çevrim grafikleri. a) SEBS/PCL harmanı, b) SEBS/PCL-5GNP, c) SEBS/PCL-10GNP, d) SEBS/PCL-20GNP ve e) SEBS/PCL-30GNP	39



Şekil 4.10. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait 65°C sıcaklıktaki etüv içindeki şekil geri kazanımı görüntüleri.....	41
Şekil 4.11. Elektrik gerilimi altında ısınma performansı a) SEBS/PCL-30GNP için 48V gerilim altındaki IR görüntüleri ve b) SEBS/PCL-30GNP kompozitinin farklı gerilimler altındaki sıcaklık-zaman grafikleri.	42
Şekil 4.12. Elektrik gerilimi altında ısınma performansı a) SEBS/PCL-30GNP için 48V gerilim altındaki IR görüntüleri ve b) SEBS/PCL-30GNP kompozitinin farklı gerilimler altındaki sıcaklık-zaman grafikleri	43





ISI VE ELEKTRİKLE TETİKLENEBİLEN ŞEKİL HAFIZALI SEBS-G-MA/ PCL/ GRAFEN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Akıllı malzemeler yeni nesil ileri malzeme araştırmalarının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Uyarıcıya-duyarlı polimerler; sahip oldukları şekil, mekanik özellikler, faz ayrımı, optik ve elektriksel özellikler, yüzey ve geçirgenlik gibi özelliklerini, sıcaklık, elektrik alan, pH, ışık, manyetik alan ve çözücü gibi çevresel koşullarda gerçekleşen küçük değişimler sayesinde önemli ölçüde değiştirebilen malzemelerdir. Son yıllarda, akıllı malzemelerin gelişen türlerinden biri olan şekil hafızalı polimerler (SMP'ler) ısı, elektrik ve ışık, gibi uyaranlar aracılığıyla şekillerini değiştirebilmektedir..Bu çalışmada, bir termoplastik elastomer olan maleik anhidrit aşılı poli(stiren-b-etilen-butilen-b-stiren) (SEBS-g-MA) ve bir yarı-kristalin poliester olan poli(ϵ -kaprolakton) (PCL)'nin ağırlıkça 60/40 miktarlarını içeren ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanına elektrikle uyarılma özelliği kazandırmak üzere grafen nano plaka (GNP) dolgusu eklenerek elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerin geliştirilmesi hedeflendi. 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr GNP içeren polimer kompozitler, çözelti karıştırma tekniğiyle hazırlandı. Üretilen kompozitlerin polimer harmanın elektriksel, şekil hafızası, ısıl ve mekanik özellikler üzerine etkileri incelendi.Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik analizlerde grafen dolgusunun polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı gözlemlendi, grafen miktarı arttıkça 10 phr, 20 phr ve 30 phr GNP içeren kompozitlerde grafen dolgusunun kompozit içerisinde oldukça büyük bir hacme sahip olduğu ve polimer matris boyunca homojen bir dağılım sağladığı tespit edildi. 5 phr GNP içeren kompozitin elastik modül, çekme mukavemeti, kopma uzaması ve tokluk değerleri polimer harmanla karşılaştırıldığında gelişme gösterirken, daha yüksek dolgu yüklemelerinde elastik modül değerleri doğru orantılı olarak artmasına rağmen, diğer çekme özelliklerinde düşüş elde edildi. DSC analizinde, şekil hafızalı polimer matrisin anahtar fazı olan PCL'un erime sıcaklığı (T_{mPCL}), GNP dolgusunun varlığından neredeyse etkilenmezken, GNP dolgusunun nükleasyon etkisi sayesinde kristalizasyon derecelerinde artış gözlemlendi ve kristalizasyon sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kaydığı belirlendi. Dinamik mekanik analiz sonuçları, GNP dolgusunun SEBS-g-MA elastomerinin etilen/butilen blokunun camsı geçiş sıcaklığını yükselttiğini, diğer taraftan, polimer matrisin 25°C'deki depolama modülü ve sönümleme parametresi değerlerini geliştirdiğini gösterdi. Gerçekleştirilen sünme testleri neticesinde GNP miktarı arttıkça sünme direncinin geliştiği belirlendi. Isı-duyarlı şekil hafızası performans ölçümlerinde ise kompozitlerin tamamı %92'den daha yüksek şekil sabitleme ve %80'den daha yüksek şekil geri kazanım oranları sergiledi. GNP dolgusu arttıkça polimer matrisin elektrik direnci azaldı ve en düşük elektrik direnci 30 phr GNP içeren kompozit için 834.1 Ω .cm olarak ölçüldü. Aynı kompozitin, 23 V elektrik gerilimi altında vücut sıcaklığına ve 48 V gerilim altında ise şekil dönüşüm sıcaklığı olan 65°C'ye ulaştığı belirlendi. 30 phr oranına sahip kompozit 48V gerilim altında 180s süre sonunda geçici şeklinden başlangıç şekline %95.12 oranında elektro-aktif şekil geri kazanımı gerçekleştirdi.

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızası, Polimer kompozit, SEBS, Elektro-aktif, Grafen



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMALLY AND ELECTRICALLY TRIGGERED SHAPE MEMORY SEBS-G-MA/ PCL/ GRAPHENE POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

Smart materials constitute an important part of advanced material research. Stimuli-responsive polymers are materials that can significantly change their properties such as shape, mechanical properties, phase separation, optical and electrical properties, surface, and permeability due to small changes occurring in environmental conditions such as temperature, electric field, pH, light, magnetic field, and solvent. In recent years, shape memory polymers (SMPs), one of the evolving types of smart materials, have the ability to change their shapes through stimuli such as heat, electricity, and light. In this study, electro-active shape memory polymer composites were developed by adding graphene nano plate (GNP) filler to a shape memory polymer blend containing 60/40 weight percent of maleic anhydride grafted poly(styrene-*b*-ethylene-butylene-*b*-styrene) (SEBS-*g*-MA), a thermoplastic elastomer, and a semi-crystalline polyester poly(ϵ -caprolactone) (PCL) to impart electrical stimulation property. Polymer composites containing 5 phr, 10 phr, 20 phr, and 30 phr of GNP were prepared using the solution mixing technique. The effects of the produced composites on the electrical, shape memory, thermal, and mechanical properties of the polymer blend were investigated. Morphological analysis performed with scanning electron microscopy (SEM) revealed that the graphene filler was homogeneously distributed within the polymer matrix. It was observed that as the amount of graphene increased, the graphene filler had a significantly large volume in the composites containing 10 phr, 20 phr, and 30 phr of GNP and provided a homogeneous distribution throughout the polymer matrix. While the composite containing 5 phr of GNP showed improvements in elastic modulus, tensile strength, elongation at break, and toughness compared to the polymer blend, at higher filler loadings, although the elastic modulus values increased proportionally, decreases were obtained in other properties. In the DSC analysis, while the melting temperature (T_m PCL) of the key phase of the shape memory polymer matrix, PCL, was hardly affected by the presence of GNP filler, an increase in crystallization degrees was observed due to the nucleation effect of GNP filler, and it was determined that crystallization temperatures shifted to higher values. The results of dynamic mechanical analysis showed that the GNP filler increased the glass transition temperature of the ethylene/butylene block of the SEBS-*g*-MA elastomer and, on the other hand, improved the storage modulus and damping parameter values of the polymer matrix at 25°C. It was determined that the creep resistance improved as the amount of GNP increased based on the creep tests conducted. In shape memory performance measurements, all composites exhibited shape fixity ratios higher than 92% and shape recovery ratios higher than 80%. The electrical resistance of the polymer matrix decreased as the GNP filler increased, and the lowest electrical resistance was measured as 834.1 Ω .cm for the composite containing 30 phr of GNP. It was determined that the same composite reached body temperature under a voltage of 23 V and the shape transformation temperature of 65°C under a voltage of 48 V. The composite with 30 phr content achieved a electro-active shape recovery of 95.12% to the initial shape after 180s under 48V voltage.

Keywords: Shape memory, Polymer composite, SEBS, Electro-active, Graphene



1.GİRİŞ

Şekil Hafızalı Polimerler (ŞHP), özellikle ısı, kimyasallar, elektrik alan, ışık, mikrodalga ve manyetik alan gibi çeşitli uyarıcılar kullanılarak şekillerini değiştirebilme ve eski şekillerine geri dönebilme yeteneğine sahip akıllı malzemelerdir [1]. ŞHP'ler, uyarıcılar yardımıyla geçici şekillerini kalıcı şekilleriyle değiştirebilen polimer malzemeler olarak tanımlanır. Bu malzemeler, dış uyarıcılar ve kuvvetler etkisiyle geçici şekillerini kazanır ve aynı uyarıcıların devreye girmesiyle orijinal şekillerine geri dönüş yapabilirler [2, 3].

Sıklıkla kullanılan ŞHP çeşidi, ısı ile tetiklenerek şekil hafızası özelliği gösteren ısıl-duyarlı ŞHP'lerdir. Bu tip malzemeler, belirli bir şekil değiştirme sıcaklığına (T_{trans}) sahiptir ve bu sıcaklık, malzemenin şekil değiştirme işleminden sorumludur. T_{trans} genellikle, amorf polimerler için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya yarı-kristalin polimerler için erime sıcaklığı (T_m) olarak belirlenir [4].

Polimer harmanlarında şekil hafızası özelliği elde etmek için, 60°C'lik erime sıcaklığı ve yüksek tokluk özellikleri ile öne çıkan PCL gibi yarı-kristalin özellik gösteren polimerler tercih edilir. PCL, şekil sabitleme sürecinde önemli bir bileşendir; çünkü kristal yapısı, malzemenin erime sıcaklığının altında katı halde kalmasını sağlar ve geçici şeklin korunmasına olanak tanır. [3]. ŞHP harmanının şekil hafızası özelliği, PCL'un erime sıcaklığı ile ilişkilendirilir; bu sıcaklık üzerindeki ısıtma işlemiyle malzeme, geçici şeklinden orijinal şekline geri dönebilir. Bununla beraber polimer harmanlarında, yapıyı kolayca deforme edip şekil geri kazanımını sağlamak için kullanılan SEBS-g-MA, esnekliği, hava koşullarına dayanıklılığı, kimyasallara karşı direnci, yüksek darbe dayanımı, mükemmel ısı ve UV direnci özellikleriyle dikkat çeker. Ayrıca, işlenmesi kolay olmasıyla da avantaj sağlar [5].

Elektroaktif şekil hafızalı polimerler ise, dışarıdan uygulanan elektriksel uyarılarla şekil değiştirebilen özel bir ŞHP alt grubunu oluşturur.

Elektroaktif şekil hafızalı polimerler [6], dış elektrik alanlarının uygulanmasıyla şekil değiştirebilme özelliğine sahiptirler. Genellikle, ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer matris içerisinde, elektrik alan altında Joule ısınması gerçekleştirebilen iletken dolguların kullanımıyla kompozitler olarak üretilirler. Bu özellik dolayısıyla sensörler, aktüatörler vb gibi birçok farklı endüstriyel ve bilimsel uygulamada kullanılabilir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, çözelti karıştırma tekniğiyle hazırlanan ısı-duyarlı şekil hafızalı SEBS-g-MA/PCL polimer harmanına farklı miktarlarda GNP dolgusu eklenerek, polimer matrise elektrik gerilimiyle tetiklenebilme kabiliyetinin kazandırılması amaçlandı. Diğer taraftan, gerçekleştirilen karakterizasyonlarla grafen dolgu miktarının elektriksel, şekil hafızası, ısı ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri detaylı olarak incelendi. Bu bağlamda, ağırlıkça SEBS-g-MA/PCL oranı 60/40 olan polimer harmanına farklı miktarlarda (5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr) grafen dolgusu, hem mekanik takviye edici hem de elektro-aktif şekil hafızası etkisini tetikleme amacıyla kullanıldı. Üretilen polimer kompozitlerin morfolojik, ısı, mekanik ve şekil hafızası özellikleri gerçekleştirilen karakterizasyon testleri neticesinde tespit edildi. Elde edilen sonuçlar detaylı şekilde incelenerek, SEBS/PCL ve içerisine katılan farklı grafen oranlarına göre kendi içlerinde karşılaştırmalı olarak değerlendirildi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Akıllı Polimerik Malzemeler

Akıllı polimerik malzemeler, çevresel veya fizyolojik uyarıcılara tepki vererek şekil, boyut, renk, elektriksel iletkenlik, sıcaklık, pH, ışık, manyetik alan ve mekanik gerilim gibi özelliklerinde değişiklik gösterebilen malzemelerdir [7, 8]. Akıllı malzemeler, geleneksel malzemelere kıyasla çeşitli kullanım alanları sayesinde dünya endüstrisinde giderek daha popüler hale gelmiştir. Bu malzemeler, ısı ve manyetik alan uygulandığında şekillerini değiştirebilme yetenekleriyle benzersiz olma yolunda ilerlemektedir. [8]. Kendi kendini onarabilme ve duyuşsal olarak tepki verebilme gibi özelliklerinden yararlanılarak yenilikçi malzeme alanındaki her kesime son derece büyük katkı sağlayacaktır [8, 9]. Çevresel koşullara etkilenecek özelliklerini değiştirebilen, ortam koşullarına uygun davranabilen, kendini onarabilen, ısı, elektrik, ışık ve manyetik alan gibi uyarıcılar uygulandığında anında faz değiştirebilen malzemeler, akıllı malzemelerin kullanım alanlarına örnektir. Bu alanlar arasında piezoelektrik malzemeler (sensörler ve aktüatörler), şekil hafızalı alaşımlar, manyeto-reolojik malzemeler ve elektro-reostat malzemeler bulunmaktadır [10].

2.2.Şekil Hafızalı Polimerler

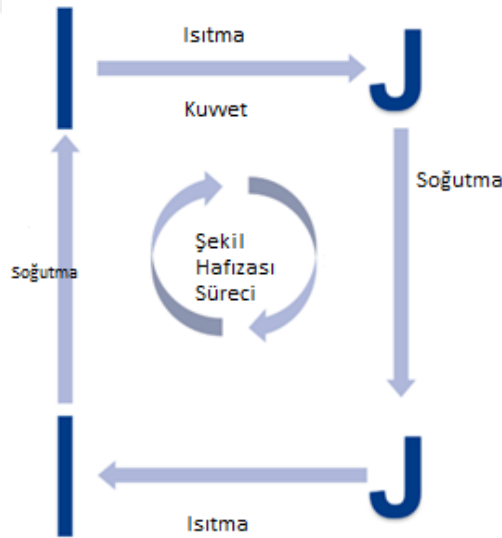
Şekil hafızalı polimerler (ŞHP'ler), deforme edilerek geçici bir şekle sabitlenebilen ve dış uyarının ortadan kaldırılmasından sonra kalıcı şeklini geri kazanabilen akıllı malzemelerdir [11]. Bu malzemeler geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında geçici formdan kalıcı forma dönüşürler ve bu özellikleri sayesinde sensörlerde, aktüatörlerde ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir [3]. Isıya duyarlı şekil hafızalı polimerler, en az iki fonksiyonel bileşen içerir. Bu bileşenlerden ilki, faz değişiminin kritik bir parçası olup geçici şeklin sabitlenmesinden sorumludur. İkinci bileşen ise elastomerik yapıya sahip olup kolayca deforme olabilir ve orijinal şeklin geri kazanılması için gerekli itici gücü sağlar [12].

Kolay işlenebilirlik, hafiflik, ve elastik kabiliyetlerinden ötürü malzeme araştırmalarında ilgi çekici olarak adından sıkça söz ettirmektedir [13-15]. Nem [16], ısı[17] ,elektrik[18, 19], ışık[20] , manyetik alan [21] ,pH [21, 22] gibi Şekil 2.1’de gösterilen dış uyarıcılar uygulanarak şekil hafızası özellikleri test edilebilmektedir.

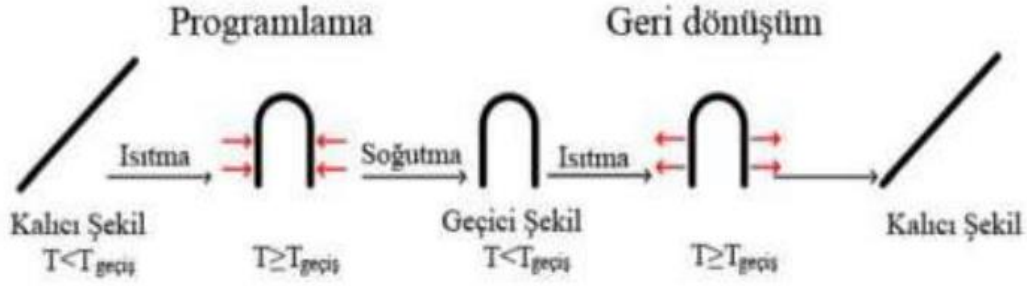


Şekil 2.1. Şekil Hafıza Özelliklerini Tetikleyen Dış Uyarıcı Çeşitleri [23]

Isı ile uyarılan şekil hafızalı polimerik malzemelerin deformasyon – geri kazanım süreci Şekil 2.2 ve 2.3’de gösterildiği üzere kabaca üç adımda gerçekleşmektedir [23]. Çok fazlı polimer harmanlarda, camsı geçiş sıcaklığından (T_g) daha keskin ve belirlenmesi daha kolay olan erime sıcaklığı (T_m), deformasyonun meydana geldiği sıcaklığı (T_{trans}) için tercih edilir [24]. Polimer harmanı, deformasyon sıcaklığının ($T > T_{trans}$) üzerinde deforme olduğunda, zincir bölümleri yer değiştirir ve malzeme herhangi bir yük uygulanmadan deformasyon sıcaklığının (T_{Ttrans}) altında orijinal şekline geri döner [25].



Şekil 2.2. Şekil Hafızası Etkisinin Şematik Gösterimi [23]



Şekil 2.3. Şekil Hafızası Özelliğinin Gösterimi [25]

2.3.Şekil Hafızası Etkisi

Şekil hafıza etkisi, bir malzemenin elektrik, ısı veya ışık gibi bir dış uyarıcı uygulayarak deforme olduktan sonra orijinal şeklini geri kazanabilmesi olayıdır [12]. Şekil hafıza etkisi, malzemenin kristal yapısında ve moleküler düzeninde bir değişiklik içeren geri dönüşümlü faz dönüşümüne dayanmaktadır [26]. Şekil Hafıza etkisi iki türe ayrılmaktadır;

2.3.1.Tek yönlü şekil hafıza etkisi: En yaygın şekil hafıza etkisi türü olarak ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.4’de ifade edildiği gibi, burada malzemeye sadece bir uyarıcı uygulayarak deforme olmuş geçici bir şekilden orijinal şekline dönebilmesi sağlanmaktadır. Örneğin, bir şekil hafızalı alaşım (SMA), düşük bir sıcaklıkta deforme edilebilir ve daha sonra belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığında orijinal şeklini geri kazanabilir. Tek yönlü şekil hafıza etkisi aşağıdaki adımlarla açıklanabilir;

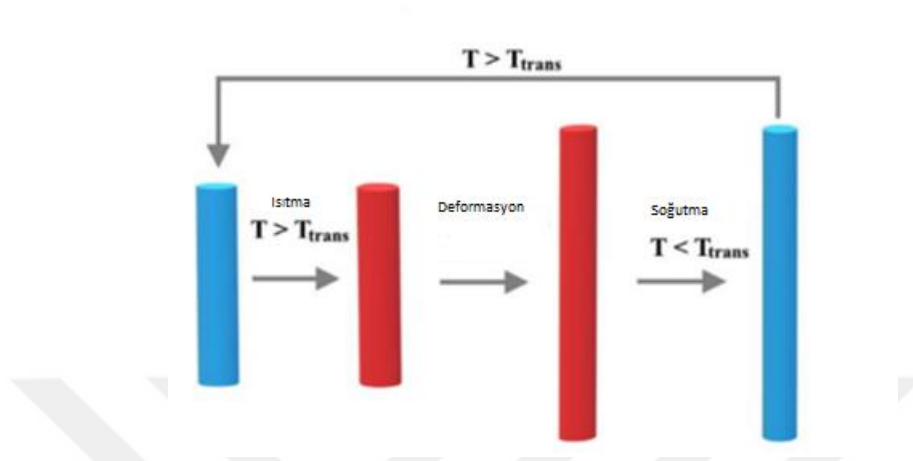
-Malzeme Seçimi: Genellikle şekil hafızalı polimerler (Shape Memory Polymers, SMPs) tercih edilir. Bu polimerler, belirli bir şekil verildiğinde bu şekli hatırlayabilen ve uyarılarla tekrar o şekle dönebilen özelliklere sahiptir.

-Şekil Verme (Programlama): Seçilen polimer, bu adımda ilk şeklini alır. Bu şekil verme işlemi genellikle ısıtma veya mekanik gerilim gibi uyarılar kullanılarak yapılır. Polimer, bu süreçte geçici bir şekil alır ve bu şekli sabit hâle getirmesi için uygun koşullar sağlanır.

-Şekil Sabitleme: Polimer, belirli bir şekil verildikten sonra bu şekli sabit hâle getirmek için soğutulur. Bu adım, polimerin geçici olarak alınan şeklini stabil hâle getirir ve şekil hafıza özelliğinin etkinleştirilmesi için önemlidir.

-Şekil Geri kazanımı: Polimer, daha sonra belirli bir uyarılarla (genellikle sıcaklık) ilk haline dönmesi beklenir. Şekil hafıza etkisi genellikle polimerin geçici olarak alınan şeklinin geri döndürülmesiyle gözlemlenir. Örneğin, şekil hafızalı bir polimer ısıtıldığında, önceki şeklini

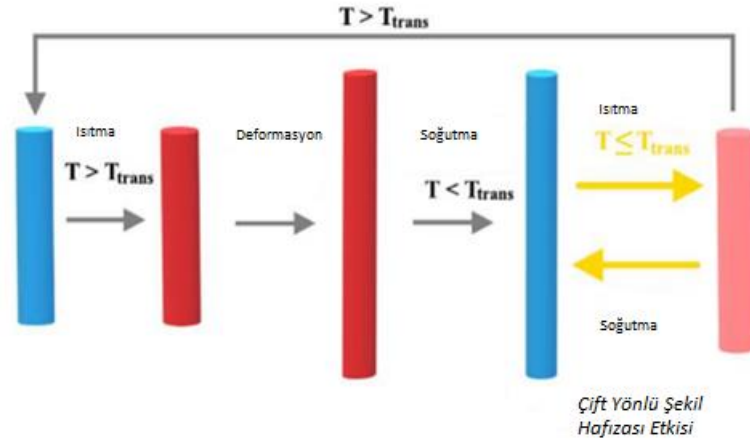
hatırlar ve ilk haline geri döner. Şekil 2.6 ve 2.7’de ısıtma ve soğutma sonucunda yapıda gerçekleşen değişimler görülmektedir. [27].



Şekil 2.4. Tek Yönlü Şekil Hafızası Etkisi [23]

2.3.2.Çift yönlü şekil hafızası etkisi: Genel olarak daha az yaygın olan bir şekil hafıza etkisi türüdür. Burada malzeme zıt yönlerde uyarıcı uygulayarak tek bir şekilden iki farklı şekle dönebilir. Örneğin, Şekil 2.5’de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta deforme edilebilir ve daha sonra belirli bir sıcaklığın altına soğutulduğunda orijinal şeklini geri kazanabilir veya belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığında deforme olmuş şeklini geri kazanabilir. İki yönlü şekil hafıza etkisi, aşağıdaki adımlarla açıklanabilir:

- Malzeme, yüksek bir sıcaklıkta orijinal şeklinde ve yüksek sıcaklık fazında (kalıcı şekil) bulunur.
- Malzeme, yüksek bir sıcaklıkta deforme edilir ve deforme olmuş şeklinde ve yüksek sıcaklık fazında bulunur
- Malzeme, kritik bir sıcaklığın (camsı geçiş sıcaklığı) altına soğutulur ve kalıcı şekilden geçici şekle faz geçişi gerçekleştirir. Malzeme orijinal şeklini geri kazanır ve daha sert hale gelir.
- Malzeme, kritik bir sıcaklığın üzerine ısıtılır ve geçici şekilden kalıcı şekle ters faz geçişi yapar. Malzeme deforme olmuş şeklini geri kazanır ve daha esnek hale gelir.

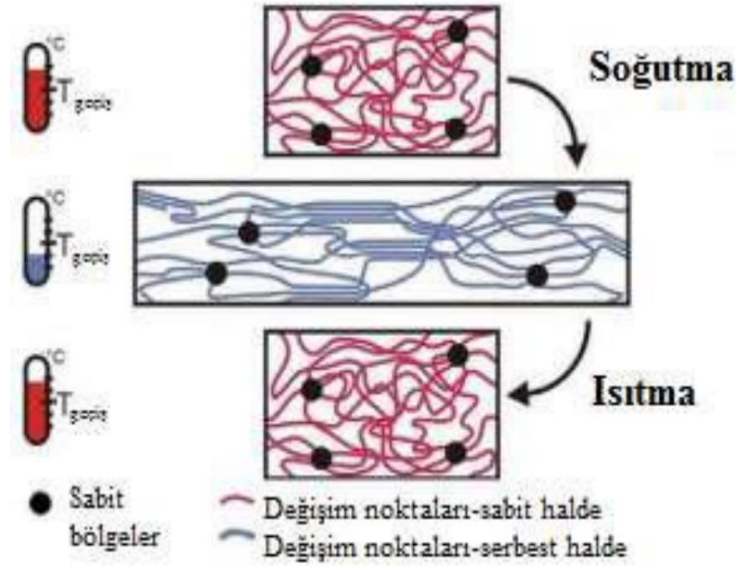


Şekil 2.5. ŞHP'lerde Çift Yönlü Şekil Hafızası Etkisi [23]

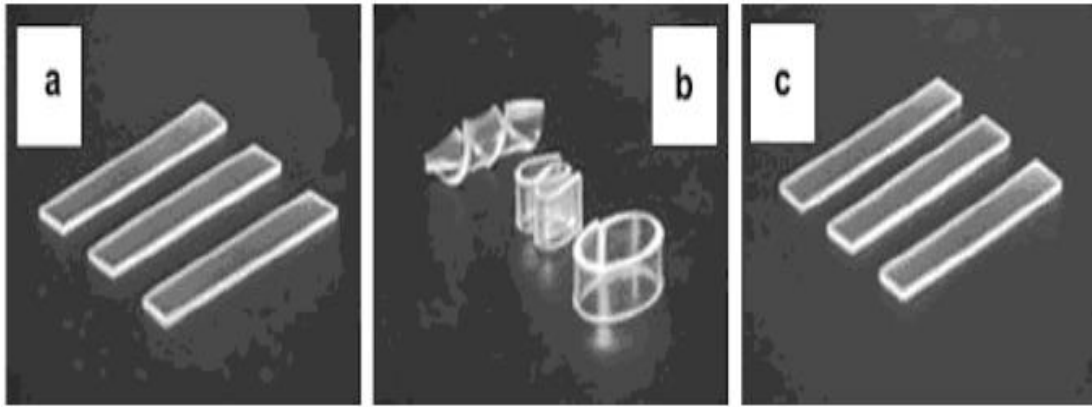
Genel olarak polimerler çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahipken, alaşımlar tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahiptir [28, 29]. Tek ve çift yönlü şekil hafızası karşılaştırması Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Tek Yönlü ve Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi

Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	İki Yönlü Şekil Hafıza Etkisi
Malzeme, deforme edilmiş bir şekilden uyarıcı uygulanarak sadece bir şekle geri dönebilir.	Malzeme, tek bir şekilden zıt yönlerde uyarıcı uygulanarak iki farklı şekle dönebilir.
Malzeme östenit ve martensit arasında faz geçişi yapar	Malzeme, kalıcı ve geçici şekil arasında faz geçişi yapar
Malzeme, herhangi bir süreç eğilimine ihtiyaç duymaz	Malzeme, iki şeklin hafızasını oluşturma için özel bir süreçte ihtiyaç duyar
Malzeme daha çok şekil hafızalı alaşımlarda görülür.	Malzeme daha çok şekil hafızalı polimerlerde görülür.



Şekil 2.6. Şekil hafıza testinde yapıdaki değişimler [30]



Şekil 2.7. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal (b) geçici (c) geri dönmüş [31]

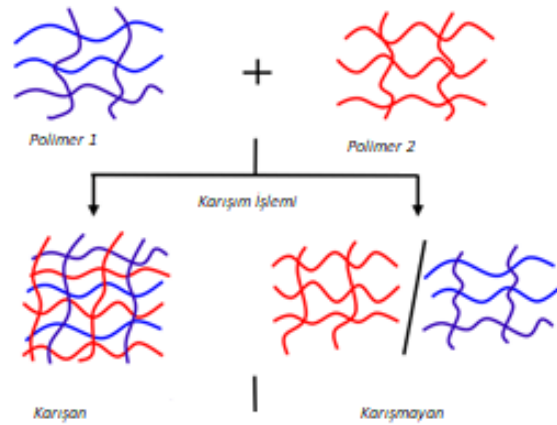
2.4. Polimer Harmanlar (BLENDLER)

Polimer harmanları, istenilen kullanım alanlarının ihtiyacını karşılamaya yönelik polimer malzemeler elde etmek için üretilmektedir. Yeni bir polimerin sentezi, arzu edilen özelliklere sahip malzemeler üretmek adına zaman alıcı, karmaşık ve maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle, farklı özellikleri içerisinde barındıran mevcut polimerlerin karıştırılması, basit ve daha ekonomik bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. [32]. Polimer harmanları hazırlamak çoğu durumda kopolimerizasyon elde edilemeyen yeni, düşük maliyetli polimerik malzemelerin geliştirilmesi için en uygun çağdaş yöntemlerden birisi olarak görülmektedir. Kopolimerizasyon sürecinde çoğu zaman elde edilen kopolimerlerde monomerik birimlerin bileşimini kontrol etmekte zorlanılmaktadır. Buna ek olarak istenilen özellikte malzeme elde

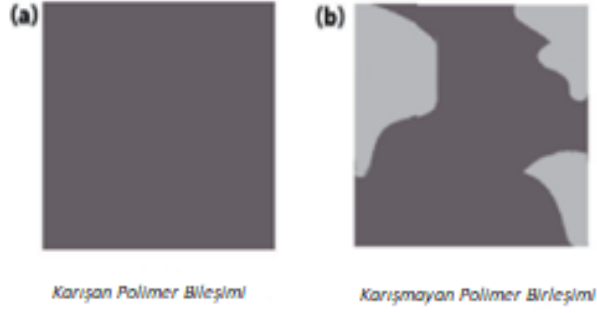
etmek için daha yüksek bir maliyet gerektirir. Polimer harmanlarında, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, arzu edilen özelliklerin ortaya çıkması polimer moleküllerinin karışabilirliğine bağlıdır ve polimer malzemelerin karışabilirliği kısıtlıdır [33].

Polimer harmanlarında, tüm polimer bileşenleri tamamen homojen hale gelebilir, bu da en yoğun karışımın göstergesidir. Ancak, polimer bileşenleri farklı fazlara da ayrılabilir. Faz ayrılması, iki sıvının veya iki polimer eriyiğinin tamamen karışmaması durumunda ya da homojen bir eriyik karışımını oluşturan bir veya daha fazla bileşenin kristalleşmesi sonucu ortaya çıkabilir. [34]. Polimer harmanlarının en önemli özelliği olan faz davranışları Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Polimer harmanları, faz davranışlarına bağlı olarak karışabilir (uyumlu), karışmaz (uyumsuz) veya kısmen karışabilir (kısmi uyumlu) olabilir [35].

Uygun karıştırma yönteminin belirlenmesi, karışımı oluşturan polimerlerin arasındaki etkileşimler ile direkt ilgilidir. Termodinamik açıdan polimer harmanları iki farklı kategoride değerlendirilir. Bunlar uyumlu/ karışabilen polimer harmanları veya uyumsuz/karışmayan polimer harmanlarıdır. Ayrıca uyumsuz polimer harmanlarının bileşenleri arasındaki etkileşimleri arttıran ve birbirleriyle uyumlu hale getiren uyumluluk yöntemleriyle de polimer harmanları elde edilebilir [36, 37].



Şekil 2.8. Polimer Harmanları Şeması [38]



Şekil 2.9. Karışan ve Karışmayan Polimer Blendlerin Görünümü [39]

2.5. Şekil Hafızalı Polimer Harmanlar

Şekil hafızalı polimer harmanları birbirleriyle uyumsuz olan bir elastomer bileşen ve bir anahtar bileşende oluşmaktadır. Elastomer bileşeni, genellikle kauçuk veya termoplastik elastomerler, anahtar bileşen ise amorf veya kristal özellikler barındıran polimerlerdir. Bileşenler arasındaki uyumsuzluk, optimum şekil hafızası performansına, uygun faz morfolojisi ile ulaşılmasını sağlamaktadır [40].

Çok fazlı polimer harmanlarında, şekil değiştirme etkisinin gerçekleştiği sıcaklığı için (T_{trans}), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yerine daha belirgin ve kolayca belirlenebilen erime sıcaklığı (T_m) tercih edilir. Polimer karışımı, şekil değiştirme sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta ($T > T_{trans}$) deforme edildiğinde, zincir segmentleri yer değiştirir ve üzerindeki yük kaldırılmadan şekil değiştirme sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa ($T < T_{trans}$) soğutulursa geçici şekil sabitlenir ve istenilen kalıcı şekle dönüşmek için kullanılacak olan entropik enerji, sistem içerisinde depolanır. Sıcaklık tekrar şekil değiştirme sıcaklığının üzerine çıkarıldığında ise ($T > T_{trans}$), malzeme eski şekline geri döner [41].

Termoplastik elastomerler (TPE'ler), şekil hafızalı polimerlerin gelişimi için muazzam potansiyele sahip olan en önemli özel malzeme sınıflarından biri olarak ortaya çıkmıştır. Mükemmel mekanik ve fiziksel özellikler, kimyasal direnç, geniş işleme aralığı, birden fazla termoplastikle bağlanma yeteneği, hafiflik ve mükemmel fiyat-performans oranı gibi ön plana çıkan olağanüstü özelliklere sahiptirler. Tüm bu özellikler, termoplastik elastomerler ailesini malzeme endüstrisinde birçok uygulama için sıklıkla kullanılır hale getirmiştir [42].

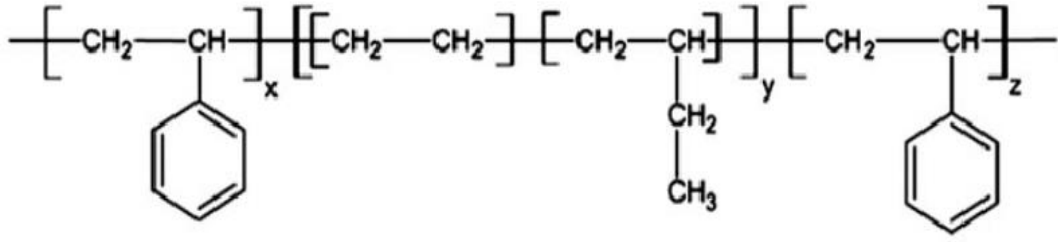
Çapraz bağlı kauçuklar, şekil hafızası polimer harmanlarının üretiminde şekil iyileşmesinden sorumlu elastomer bileşeni olarak işlev görebilir, ancak geri dönüşümü mümkün değildir ve atık oluşumuna neden olmaktadır. Geri dönüşümleri mümkün olmayan bu malzemelere

alternatif olarak, termoplastik elastomerler (TPE'ler), geri dönüştürülebilirlik ve yeniden işlenebilirlik gibi avantajlar sunarlar [43]. Termoplastik elastomerler, sert ve yumuşak bloklardan oluşan kopolimerlerdir ve faz ayrılmış yapılar sergilerler. TPE'leri oluşturan fazlar, blok veya greftler şeklinde kovalent bağlarla birbirine bağlanmıştır. Bu fazlardan biri yüksek erime veya cam geçiş sıcaklığına sahiptir ve oda sıcaklığında serttir. Diğer faz ise düşük cam geçiş sıcaklığına sahip esnek zincirlerden oluşur ve oda sıcaklığında elastomerik özellikler sergiler. En yaygın kullanılan TPE'lerden biri olan stiren blok kopolimerleri (SBC), A-B-A yapısında üç blok kopolimerlerdir. Burada A ile gösterilen blok sert faz polistiren, B ise elastomerik bloktur [44]. Poli(stiren-b-etilen-bütlen-b-stiren) (SEBS) blok kopolimeri, ortasında elastomerik bir etilen-bütlen blok ve her iki tarafında sert polistiren blok içeren bir termoplastik elastomerdir. Bu yapısıyla SEBS, oda sıcaklığında geleneksel vulkanize edilmiş kauçuklara benzer özellikler sergiler, ancak kimyasal çapraz bağlara sahip olmadığı için yüksek sıcaklıklarda termoplastikler gibi işlenebilir. Maleik anhidrit greftli SEBS (SEBS-g-MA), polar olmayan SEBS moleküllerine polar maleik anhidrit gruplarının greftlenmesiyle elde edilir. Bu kimyasal yapı ile SEBS-g-MA, SEBS'e kıyasla polar moleküllerle etkileşebilir [45].

2.5.1.Şekil hafızalı polimer harmanlarda kullanılan malzemeler

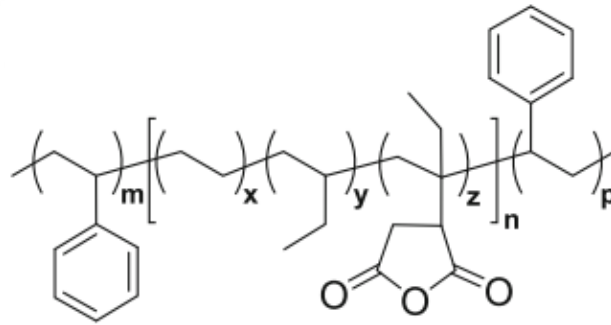
2.5.1.1. SEBS/ SEBS-g-MA

Stiren-etilen-bütlen-stiren blok kopolimer (SEBS), kolay işlenebilirlik, farklı elastikiyet çeşitliliği ve iyi ısı direnci gibi özelliklere sahip, yaygın olarak kullanılan termoplastik elastomerlerden biridir [46]. S-EB-S, genellikle S-B-S yapısının orta bloğunun tamamen hidrojenlenmesiyle elde edilen bir triblok kopolimerdir. Geleneksel elastomerlerle karşılaştırıldığında SEBS, uygulanan ısı işlemleriyle işlenebilen kauçuk benzeri özelliklerine sahip termoplastik bir elastomer olarak geliştirilmiştir. Sert polistiren mikrobölgeler, elastomer segmentler arasında fiziksel köprü görevi görerek mekanik mukavemet sağlarken, yumuşak poli(etilen-bütlen) merkezi bloklar tüm sisteme esneklik sağlar. Rijit polistiren (PS) alanlar, elastomerik bloklar arasında yapıyı destekleyici fiziksel çapraz bağ işlevi görürken, yumuşak poli(etilen-bütlen) (PEB) orta bloklar, sisteme elastik özellikleri sağlamaktadır [47, 48]. Şekil 2.10'da kimyasal yapısı verilmiş olan SEBS iyi mekanik özellikler, kolay işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik gibi özellikleri ile önemli bir ticari getirisine sahip bir termoplastik elastomerdir. Yapıştırıcılar, ayakkabı tabanı, sızdırmazlık elemanları, darbe direncini artırma amaçlı polimer karışımları, kaplamalar, otomobil parçaları, ve kablo yalıtımı gibi birçok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır [48].



Şekil 2.10. SEBS Yapısı [48]

Çok fazlı polimer harmanlarında, fazlar arasında ara yüzey etkileşimleri oluşturmak, sistemin mekanik ve diğer özelliklerine önemli katkılar sağlar. Bu nedenle, genellikle reaktif ekstrüzyon yöntemi kullanılarak fonksiyonel sistemler nötr polimerlere aşılanır. Bu işlem, polimerlerin diğer fazlarla etkileşimini sağlayarak ara yüzey etkileşimlerini güçlendirir. [49]. Kimyasal yapısı Şekil 2.11’de verilen SEBS-g-MA elastomeri, maleik anhidritte bulunan karboksil grupların sayesinde hidroksil (-OH) gibi aktif gruplarla etkileşime girerek bağ yapabilmektedir [50].

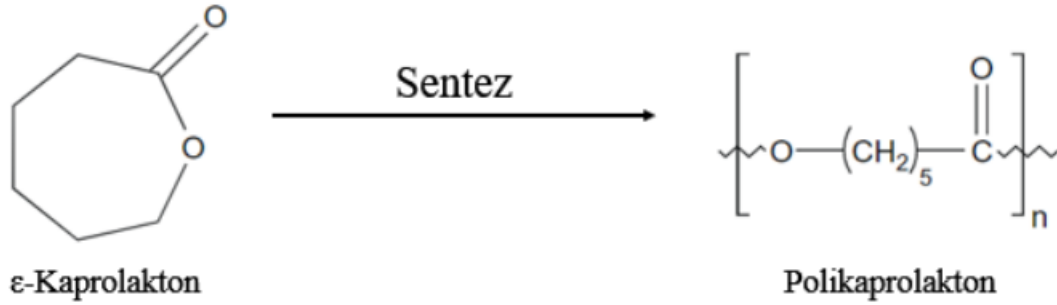


Şekil 2.11. SEBS-g-MA Yapısı [51]

2.5.1.2 Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL) eldesi Şekil 2.12’de gösterildiği üzere, uygun katalizör varlığında ϵ -kaprolaktonun yüksek sıcaklıklarda (≤ 200 °C) halka açılma polimerizasyonu ile üretilen, biyobozunur yarı kristal bir polyesterdir. PCL, iyi mekanik özellikleri, diğer polimerlerle karışabilirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği açısından dikkat çekmektedir. PCL, düşük erime sıcaklığı, yarı kristalin, oda sıcaklığında yüksek oranda çözünme, hidrofobik ve karışım

uygunluğu nedeniyle kolayca işlenebilir bir polimerdir. Bu avantajları nedeniyle araştırmacıları birçok sektörde potansiyel uygulamaları incelemeye teşvik etmektedir [52-54].



Şekil 2.12. PCL Sentezi ve Yapısı [54]

2.6. Uyarıcılarına Göre Şekil Hafızalı Polimerler

2.6.1. Isı etkisi

Isı ile tetiklenen şekil hafızalı polimerler (SMP'ler), bir ısı uyarıcısına maruz kaldıklarında şekillerini değiştirebilen akıllı malzemelerdir [55]. Isı etkisiyle şekil hafıza özelliği gösteren polimer kompozitlerde, numune genellikle oda sıcaklığında (T) başlangıçta deforme olmayan durumundan, T sıcaklığından daha yüksek bir yüksek sıcaklığa (T_{trans}) ısıtılır. Numune, T_{trans} sıcaklığında kuvvet uygulanarak deforme edilir ve oluşan gerinimi sabitlemek için hızlı bir şekilde T sıcaklığına soğutulur [25]. Numunenin boyutu genellikle soğutma adımındaki anlık toparlanma nedeniyle başlangıçtan itibaren azalır. Numune, T sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa tekrar ısıtıldığında orijinal uzunluğunun bir kısmını veya tamamını geri kazanır [24].

2.6.2. Mikrodalga etkisi

Tüm malzemeler mikrodalga (MW) ile hızlı bir şekilde ısıtılamaz. Malzemeler, mikrodalgalarla etkileşime göre genellikle iletkenler, yalıtkanlar ve soğurucular olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Mikrodalgaları absorbe edebilen malzemelere dielektrik malzeme denir; bu malzemeler, dielektrik kayıp faktörü değeri nedeniyle mikrodalgaları emer. Malzemenin mikrodalga ısıtma alanında elektromanyetik alanlarla etkileşimini yöneten iki temel özellik vardır. Bunlardan biri, dielektrik malzemenin elektriksel potansiyel enerjiyi depolama yeteneğini ölçen dielektrik sabitidir (dielektrik sabiti, ϵ'). Diğeri ise giren mikrodalga enerjinin malzeme içinde ısı olarak tüketilmesiyle kaybolma miktarını ölçen dielektrik kayıp faktörüdür.

Öncelikle ŞHP'ler bir uyarıyla uyarılarak geçici bir şekle deforme edilir [56]. Daha sonra ısıtma kaynağına veya diğer dış uyaranlara maruz kaldığında ilk şekil veren gerilim serbest kalacaktır. Bu nedenle malzeme mikrodalgaya maruz kalırsa oluşacak ısı, zincir hareketliliğini arttırır ve polimer zincirlerinin moleküler düzeyde orijinal şekle dönmesini sağlar [57].

2.6.3. Işık etkisi

Şekil hafızalı polimerlerde ışık etkisi, numunenin ışık etkisiyle şekil hafızası performansını gerçekleştirmek için ışık enerjisini ısıya, dolayısıyla dolaylı ısıtma malzemelerine dönüştürmesi olarak açıklanmaktadır. Kullanılan dolgular sayesinde bazı şekil hafızalı polimerler, UV ışığı ile uyarılarak belirli bir şekilde deforme edilebilir veya önceki şekillerine dönebilirler. UV ışığı altında polimerde meydana gelen kimyasal veya fiziksel değişiklikler, polimerin moleküler düzeyde yeniden düzenlenmesine veya belirli bağların kırılmasına neden olabilir, bu da şekil değiştirme veya geri dönüşüm sağlayabilir [58-61].

2.6.4. Elektrik etkisi

Joule ısınması elektrik iletken malzemelerin içerisinde akım geçişi sırasında gerçekleşen bir durumdur. Ancak çoğu polimer elektriksel ve termal yalıtkandır ve kendi başlarına elektro-aktif şekil hafızası etkisi sergileyemez. Yalıtkan polimerik malzemeler ile iletken dolguların bir arada kullanımıyla, elektrik iletken kompozitler üretilebilir ve bu malzemelerin üzerine elektrik gerilimi uygulandığında direnç ısınması gerçekleşir. Elektrikle tetiklenen polimerik şekil hafızalı malzemeler, yapılarında oluşturdukları Joule etkisinden yararlanarak şeklin geri kazanılması için gerekli ısıyı sağlar. Bu malzemelerde elektriksel iletkenliği arttırmak ve dirençli Joule ısısı oluşturmak için, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen ve karbon siyahı gibi elektriksel olarak iletken dolgular genellikle SHP matrisinde ısıtma elemanları olarak kullanılır [62].

2.7. Elektro Aktif Şekil Hafızalı Polimer Kompozitler

Elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitler, elektriksel uyarılarla şekil değiştirebilen ve aynı zamanda şekil hafızası özelliğine sahip olan polimerik materyallerdir. Bu kompozitler, şekil hafızalı polimerlerin (SHP'ler) özellikleri ile birlikte, elektriksel uyarılara tepki verme yeteneği kazandıran dolgu maddeleri ile bir araya getirilerek üretilir [63].

Şekil hafızalı polimerler, belirli bir şekilde kalabilme yeteneği sayesinde şekil değiştirilebilirler ve daha sonra dış etkenlerle orijinal şekillerine geri dönebilirler. Elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerde ise, bu şekil değişimi elektriksel bir uyarı ile gerçekleşir [64]. Bu elektriksel uyarılar, polimer matris içindeki elektriksel uyarıcıların etkisiyle şekil değişimini tetikler.

Elektro aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerde elektrik etkisi çeşitli iletken dolgu malzemeler ile sağlanır. Dolgu maddeleri, elektrik akımını iletme özelliğine sahip maddelerdir ve genellikle elektro-aktif şekil hafızalı polimerler gibi elektriksel uyarıya tepki veren polimer matrislerine eklenirler. Bu dolgu maddeleri, polimer matris içerisindeki elektriksel iletişimi sağlayarak, uygulanan elektrik alanının polimerin şeklini değiştirmesini sağlarlar [65].

2.7.1 Elektro aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerde kullanılan iletken dolgular

Karbon nanotüpler, grafen, metaller tozları ve karbon siyahı gibi iletken dolgu maddelerinin kullanılması, iletken polimer kompozitlerin hazırlanması için yaygın bir yöntemdir. Bu dolgu maddeleriyle polimer ürünlere iletkenlik kazandırılırken, mekanik dayanıklılık, hafiflik ve düşük maliyet gibi istenilen özelliklerini korur. Bu kompozitler, elektrik ve termal iletkenliğin istenildiği uygulama alanlarında. Ayrıca, iletken dolgu maddelerinin kullanılması, polimerlerin aşınma, yıpranmaya karşı direncini ve genel mekanik dayanıklılığını artırır [66].

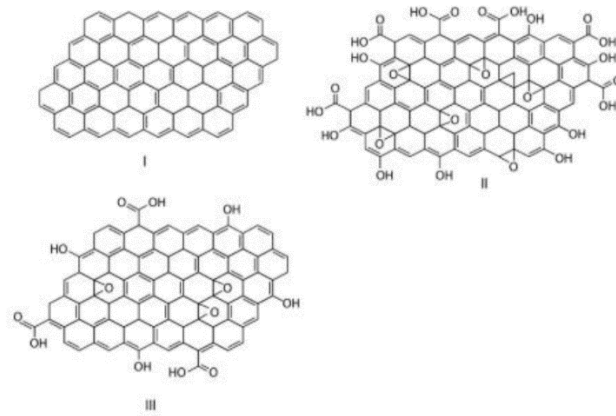
- Karbon Nanotüpler (CNTs): Karbon nanotüpler, grafen tabakalarının rulolarıdır ve yüksek iletkenlik özelliklerine sahiptirler. Bu nedenle, elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerinde sıkça kullanılırlar. CNT'lerin polimer matris içindeki dağılımı ve yönelimi, kompozitin elektriksel ve mekanik özelliklerini belirleyebilir. [67].

-Karbon Siyahı: Karbon siyahı (CB), lastik sanayisinde uzun süredir endüstriyel ölçekte dolgu maddesi olarak kullanıldığı için maliyeti uygundur. Günümüzde, iletken CB olarak bilinen en iletken çeşitler, iletken polimer kompozitleri hazırlamak için yılda yüzlerce ton üretilir ve kilogram başına 1 \$'a mal olur [66, 68].

-Grafen Dolgu: Grafen, tek atom kalınlığında karbon tabakalarından oluşan bir yapıdır. Elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitlerinde grafen, polimer matris içine eklenerek elektriksel iletkenlik sağlar ve şekil değişimini kolaylaştırır. Ayrıca, grafen mekanik özellikleri de önemli ölçüde geliştirmektedir [69].

2.7.2. Grafen

Araştırmacılar yapısı 2.13'te verilen, grafeni elde etmek için Scoth Tape yöntemini kullanana kadar, bilim adamları bir atom kalınlığındaki bir malzemenin varlığının termodinamik olarak imkansız olduğuna inanıyorlardı. Araştırmacıların grafen üretmek için kullandıkları yönteme eksfolasyon denir ve üç boyutlu (3D) malzemenin soyularak ya da ayrılarak iki boyutlu bir malzeme elde edilmesine dayanır [70].



Şekil 2.13. Grafen (I), Grafen oksit (II) ve indirgenmiş Grafen oksit (III) yapısı [71]

Grafen, sp² konjugasyonuna sahip karbon atomlarından oluşan bal peteği yapısında bir karbon malzemesidir. Grafen esaslı malzemeler, yüksek yüzey alanları, benzersiz mekanik dayanımları, biyouyumluluk düzeyleri ve düşük toksisiteleri nedeniyle tekstil, sağlık ve mühendislik uygulamaları için büyük bir önem arz etmektedir [72].

Günümüzde grafen çeşitli uygulamalar için ilginç ve çekici olanaklar sunmaktadır. Elektronik cihazlar, transistörler, piller, güneş panelleri ve biyolojik uygulamalar grafenin sıklıkla tercih edildiği uygulama alanlarıdır. Grafen üretiminde kullanılan teknoloji uygulamadaki isterlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Elektronik aletlerde yüksek kalitede, saf ve hatasız yapı kullanılması zorunluyken [73, 74], biyolojik uygulamalarda kullanılan grafen genellikle tek atom kalınlığında değildir.

Grafeni ön plana çıkaran özelliklerinin başında iletkenlik özelliği gelmektedir. Düşük yük taşıyıcı konsantrasyonunda ($n=10^{11} \text{ cm}^{-2}$), oda sıcaklığında 30 yük transfer hareketliliği $100\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerinden büyüktür ve bu değer düşük sıcaklıkta, $n=10^{12} \text{ cm}^{-2}$ taşıyıcı konsantrasyonu için $500\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'e kadar yükselir [75]. Tek tabakalı grafen için

iletkenlik değeri 6000 S/cm' dir [76]. Grafene ait bu iletkenlik değerleri silikonla karşılaştırıldığında daha yüksektir ve transistör alanında gelecek için umut verici olarak karşılanmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda sadece elektrik iletkenliği değil termal iletkenlik de çok büyük öneme sahiptir. Böylece ısıyı kolay ve verimli bir şekilde dağıtarak elektronik sistemin sıcaklığını istenilen değerlerde tutacak malzemelere olan ihtiyacı karşılamada önemli bir boşluğu doldurmaktadır. Grafenin ısı iletkenliği $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir ve bu değer karbon nanotüp, elmas ve amorf karbona ait ısı iletkenliği değerlerinden daha yüksektir [77].

2.8. Literatür Araştırması

Literatür çalışmalarında farklı yöntemlerle hazırlanıp ısı ve elektrikle tetiklenebilen polimer kompozitlerin karakterize edilmesiyle ilgili çalışmalar mevcuttur.

Jie Zhou vd. yapmış oldukları çalışmada PGSE (grafit/gümüş nanotel/epoksi reçine) kompozitlerini hazırlamak için vakum infüzyon yöntemini kullanmıştır. Kompozitte grafit ve AgNW'lerin 3 boyutlu bir ağ oluşturduğu, AgNW'lerin RGO tabakalarındaki kusurları kapattığı ve nanotel gibi davranabilme yetenekleri nedeniyle iletkenliklerini arttırdığı ifade edilmiştir. Bu şekilde üretilen iletken ağ, joule ısıtmanın üretilmesine olanak tanımış ve böylece ŞHP'lerin elektriksel uyarılarla hızlı ve düzgün şekilde tetiklenmesi sağlandığı görülmüştür. AgNW'lerin grafitte hacim oranına (1:1) sahip önerilen PGSE kompozitlerin mükemmel iletkenlik gösterdiği ve yaklaşık $0,8 \text{ V mm}^{-1}$ 'lik bir elektrik alanının uygulanmasından itibaren 60 saniye içinde tetiklenebildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 10 döngüden sonra şekil hafıza performansının bozulmadığı da tespit edildiği ifade edilmiştir. 30V' luk bir voltajda, PGSE kompozitinin orijinal şeklini ($R_r = 97\%$) geri kazanması 72 saniye sürmüştür. Voltajı arttırarak gerçekleştirilen 50V luk ölçümlerde şekil hafızası süresi 53 saniyeye düştüğü gözlemlenmiştir [78].

Ayesha Kausar ve Amin Ur Rahman; yapmış oldukları çalışmada PU/ PEEAMA(poli(etilen-ko-etil akrilat-ko-maleik anhidrit) polimer harmanını hazırlayıp içerisine ağırlıkça %1,%3 ve %5 GNP dolgusu ilave edip kompozit yapının mekaniksel özelliklerini ve ısının şekil hafızası üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Oluşturulan formülasyon sayesinde saf poliüretana göre çekme mukavemeti artan polimer harmana eklenen GNP dolgusuyla doğru orantılı olarak çekme mukavemetinde artış sağlanmıştır. Bununla beraber artan dolgu miktarıyla birlikte uzama miktarları azalmıştır. Şekil hafızası özellikleri ise artan GNP ile birlikte artmıştır. Polimer harmanın şekil geri dönüş oranı %85 iken eklenen ağırlıkça %1'lik GNP dolgusu ile birlikte bu değer %95'e yükselmiştir. %5 GNP eklenmesiyle şekil hafızası değerinde çok büyük

değişiklik olmamasına rağmen %96'lık şekil geri dönüş değerini almıştır. Aynı şekilde polimer harmanın şekil dönüş hızı %50 civarlarındayken eklenen GNP dolgusuyla birlikte hız kazanmış ve ağırlıkça eklenen %5'lik dolgu ile birlikte şekil dönüş hızı %80' kadar yükselmiştir [79].

Tianyu Liu vd. farklı oranlarda TPU/PLA karışımlarına MWCNT ekleyerek elektro-aktif şekil hafıza performansı incelemiştir. MWCNT oranı ağırlıkça %1-%4 aralığında gerçekleşmiştir. Ağırlıkça %50 ve %60 TPU içeren blendlerin en iyi şekil hafıza ve şekil sabitlemeye sahip blendler olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra yapıya 0.5 ile 3 phr aralığında MWCNT dolgusu eklenmiştir. TPU50/PLA50/MWCNT2 'nin TPU60/PLA40/MWCNT2'a göre daha iyi eş-sürekli bir morfoloji sahip olduğu görülmüştür. TPU60/PLA40/MWCNT kompozitlerinde gözlenemeyen sürekli TPU faz yapısı, MWCNT'lerin daha iyi ara bağlantısına elverişlidir ve daha iyi iletken yol sağladığı belirtilmiştir. Özellikle TPU60/PLA40/MWCNT4 için, yüzey sıcaklığı 20 V'de 50 saniye içinde keskin bir şekilde 85°C'ye yükseldiği ifade edilmiştir. Bu sıcaklık, PLA'nın T_g'sinin oldukça üzerindedir bu da TPU/PLA/MWCNT kompozitleri için elektroaktif şekil hafızası efektinin gerçekleştiğini gösterir. Ancak TPU60/PLA40/MWCNT3 kompozitinin sıcaklığının 120 saniyede 35 °C civarında istenilen sıcaklığa ulaşmaması, bu blendin 20 V'ta etkili bir şekilde çalıştırılmayacağını göstermiştir. Bunun nedeni, TPU60/PLA40/MWCNT3'ün elektriksel özelliğinin (2,38 S/m), TPU60/PLA40/MWCNT4'ten (12,5 S/m) daha düşük olması dolayısıyla daha az ısıya ve daha düşük yüzey sıcaklığına yol açtığı görülmüştür. TPU50/PLA50/MWCNT kompozitleri söz konusu olduğunda elektriksel özellikler, aynı MWCNT içeriğindeki TPU60/PLA40/MWCNT kompozitlerinden daha üstündür. Bu nedenle TPU50/PLA50/MWCNT kompozitleri için TPU60/PLA40/MWCNT kompozitleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey sıcaklıkları elde edildiği ifade edilmiştir. İki kompozitin R_r değerleri karakterize edildiğinde şekil geri kazanım oranının, numunenin elektriksel iletkenliği açısından büyük ölçüde önemli olduğu sonucuna kolaylıkla varıldığı vurgulanmıştır. 20 V altında yapılan işlemde 20,01 S/m iletkenlik değerine sahip TPU50/PLA50/MWCNT4, 50. Saniyelerde R_r= %95 değerlerine ulaşırken, (12,5 S/m iletkenlik değerine sahip TPU60/PLA40/MWCNT4 kompoziti ancak 80.saniyelerde %90'lık R_r değerine ulaştığı raporlanmıştır [80].

Ayesha Kausar, yapmış olduğu çalışmada %50/ %50 olarak hazırlamış olduğu TPU/PEMA polimer harmanına eklemiş olduğu ağırlıkça %1, %3, %5 GNP dolgusunun şekil değiştirme hızı ve şekil geri kazanım oranını incelemiştir. Polimer harmanında %38 olan şekil değiştirme hızı eklenen %1'lik GNP dolgusu ile birlikte artış göstererek %71 değerini, %3'lük ve %5'lik GNP eklenmesiyle bu değer sırasıyla %74 ve %86'lık değeri almıştır. Bununla birlikte blend

için alınan %89'luk geri dönüş oranı %1 ve %3 'lük GNP eklenmesiyle %93, %5lik GNP eklenmesiyle ise %95 değerini almıştır [81].

Tianyu Liu vd. 'den farklı olarak yüzey işlemleri uygulanarak modifiye edilen MWCNT (ULA-NTS10) ve saf MWCNT(ULA-NTP10) kullanarak iki farklı dolgunun elektro-aktif şekil hafızası performansına etkisini incelemek isteyen **Mohan Raja** vd. eriyik harmanlama yöntemiyle PU/PLA (90:10) / MWCNT (2-10 %ağırlıkça) polimer kompozitini hazırlamıştır. Ağırlıkça %10 MWCNT dolgunun (hem modifiye hem saf) özelliklerinin karakterize edildiği çalışmada; modifiye edilmiş CNT dolgulu polimer karışımı nanokompozitlerin (ULA-NTS10) nanotüp yükleme aralığı boyunca direnci, muadili (ULA-NTP10) ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşüktür. Örneğin, ağırlıkça %10 modifiye edilmiş CNT (ULA-NTS10) ile takviye edilmiş PU/PLA nanokompozitlerinin direnci, saf CNT dolgulu polimer karışımı kompozitlere (ULA-NTP10) kıyasla yaklaşık %66,7'ye düşmüştür. Modifiye edilmiş CNT'nin (NTS) yüklenmesi sırasında elektriksel özelliklerde meydana gelen önemli gelişme, geliştirilmiş dispersiyona atfedildiği vurgulanmıştır. Bununla birlikte beklendiği üzere PU/PLA nanokompozitlerinin çekme mukavemeti ve modül gibi mekanik özellikleri ağırlıkça yüzdesi arttıkça artış gösterip tokluk değerlerinde MWCNT oranının artışıyla düşüşlerin gerçekleştiği raporlanmıştır. Örneğin ağırlıkça %2 MWCNT yüklenen örneklerin çekme mukavemeti değeri MWCNT yüklenmemiş örneklerin çekme mukavemeti değerine göre %14.5 'lik bir artış göstermiştir. Son olarak, uygulanan sabit voltajda (40 V) PU/PLA polimer harmanının şekil hafızası özellikleri incelenmiştir. 0,4 mm kalınlığındaki dikdörtgen numuneler ilk olarak 60 C'de sıcak suda birkaç dakika ısıtılıp ardından soğuk suda hızlı bir şekilde soğutularak 'U' şeklinde bir yapıya haline getirilmiştir. Numunenin 2 saat boyunca havada tutulmasından sonra belirgin bir iyileşme görülmediği gözlemlenmiştir. Daha sonra PU/PLA/MWCNT nanokompozitlerinin numunelerinin (uygun şekilde hazırlanan) iki ucu arasına DC (40 V) voltaj uygulanmıştır. Şeritlerin uçları arasına uygulanan voltaj polimer nanokompozitlerin şekil geri kazanım özelliklerini tetiklediği gözlemlenmiştir. Deforme edilmiş numune, 5 saniye boyunca sabit bir elektrik akımı uygulanması sonucunda orijinal şekline dönmeye başlamıştır. Deforme olmuş yapının yaklaşık %95'i hem bozulmamış (ULA-NTP10) hem de değiştirilmiş CNT (ULA-NTS10) dolgulu polimer karışımı nanokompozitlerde geri kazanılmıştır [82] .

Reza Lotfi Mayan Sofla vd. diğer çalışmalara nazaran çözültiden dökme yöntemini tercih edip PCL diol monomerini kullanıp PU sentezi gerçekleştirerek PU/GRAFEN nanokompozit üretimini gerçekleştirmiştir. Grafen eklenmesiyle yapıdaki kristallığın arttığı yumuşak segmentin camsı geçiş sıcaklığında düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte

artan dolgu oranı modül ve çekme mukavemeti değerliğinde artışa neden olmuştur. Ağırlıkça eklenen %3 grafen dolgusu ile birlikte yüzey direnci değeri 10^2 ohm'lara kadar düşüş göstermiştir. Gerçekleştirilen elektro-aktif şekil hafızası testlerinde 75 V gerilim uygulandığında ağırlıkça %1 grafen içeren numunelerde 200 saniyeye kadar herhangi bir sıcaklık artışı görülmemektedir. Grafen içeriği ağırlıkça %1,5'e ulaştığında ise PU nanokompozitlerin yüzey sıcaklığı artmaya başlar ve ağırlıkça %2 ve %3 grafen içeren nanokompozitlerde bu sıcaklık artışı çok daha fazla olduğu görülmektedir. Numunelerin şekil hafıza potansiyelini incelemek amacıyla elektrik akımı, şekli sabit olana 75 V voltaj uygulandı ve 60. Saniyelerde ağırlıkça %1 ve %1,5 grafen içeren PU nanokompozitler, bu sıcaklıklara uygun olmadığı için orijinal şeklini geri kazanamamıştır. Bununla birlikte, ağırlıkça %2 ve %3 grafen nanotabakaları içeren PU nanokompozit numunelerine voltaj uygulanarak 60. Saniyeler içinde uygun bir şekil iyileşmesi önemli ölçüde artırıldığı raporlanmıştır [83].

Li-na Shao vd. diğerlerinden farklı olarak, eriyik harmanlara yöntemiyle ağırlıkça % 10 CNT içeren PLLA/CNT masterbatch üretimini gerçekleştirmiştir ve daha sonra bu çalışmada ekstruder kullanarak CNT oranı %1-5 arasında değişiklik gösterirken formülasyondaki PLLA/TPU oranı ağırlıkça 50/50 olması sağlanmıştır. CNT eklemesinin direnç üzerindeki etkisi için yapılan analizlerde, dolgusuz PLLA/TPU harmanında direnç değeri 1014 ohm değerini görürken diğer çalışmaların aksine %1 CNT eklenmiş polimer harmanının yüzey direnci 106 ohm değerinden küçük olduğu görülmüştür. Sadece küçük bir CNT eklenmesiyle iletken yolun oluşturulduğu ve artan dolgu oranıyla iletkenliğin daha da fazla artacağı raporlanmıştır. Polimer kompozitler için şekil geri kazanım davranışlarının yalnızca CNT içeriğine değil aynı zamanda T_r 'ye de bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, 50°C'lik T_r 'de, C5 numunesi %74'lük bir R_r sergilediği ve bu değer termal olarak etkinleştirilen şekil geri kazanım işlemi sırasında elde edilenden çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle, C5(ağırlıkça %5 CNT) numunesinin şeklinin geri kazanılması, harici voltajın yardımıyla büyük ölçüde hızlandırılır. Termal olarak etkinleştirilen şekil geri kazanım işlemi sırasında T_r 'nin artmasıyla kademeli olarak artan R_r 'den farklı olarak, karışım kompozitleri, elektrikle etkinleştirilen şekil geri kazanımı sırasında 60 ve 75 C T_r 'de benzer R_r sergilediğine rastlandı. Öte yandan, artan CNT içeriği, karışım kompozitlerinin şeklinin geri kazanılmasını teşvik etmektedir. Bu, geri kazanım sıcaklığının karışım kompozitlerinin şekil geri kazanımı üzerindeki etkisinin zayıfladığı ve aynı zamanda CNT ağ yapısının şekil geri kazanımı üzerindeki kısıtlayıcı etkisinin de ortadan kalktığı anlamına geldiği vurgulanmıştır [84].

3. MALZEMELER VE YÖNTEMLER

Ticari kodu FG 1901 olan ağırlıkça %30 polistiren ve %1.4 -2 maleik anhidrit içeren Shore A 71 sertliğine sahip SEBS-g-MA termoplastik elastomeri Kraton (Teksas, ABD) firmasından temin edildi. Ticari kodu PCL-6500 olan 50000 molekül ağırlığına sahip PCL polimeri Juren Chemical (Yueyang, Çin) firmasından temin edildi. Ticari kodu (NG01GNP0101) olup 7 µm çap ve 5 nm kalınlığına sahip Graphene Nanoplatelet Nanografi (Ankara, Türkiye) firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanılan Tetrahidrofuran (THF) Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alındı.

3.1. SEBS-G-MA/PCL/GNP Dolgulu Kompozitlerin Çözelti Karıştırma Yöntemiyle Hazırlanması

Tablo 3.1’de verildiği üzere farklı kompozisyonlara sahip **SEBS-g-MA/PCL/GNP** kompozitleri çözeltiden dökme yöntemi kullanılarak hazırlandı. Isı-duyarlı şekil hafızalı polimer matris olarak, projenin daha önceki çalışmasında optimum şekil hafızalı polimer harman olarak seçilen ağırlıkça %60 SEBS ve %40 PCL içeren harman kullanıldı [85] ve farklı oranlarda grafen içeren kompozitleri çözelti karıştırma yöntemiyle hazırlandı.

Tablo 3.1. Üretilen Polimer Kompozitlerin Kompozisyonları

Malzeme	GNP Miktarı (phr)
SEBS/PCL-5GNP	5
SEBS/PCL-10GNP	10
SEBS/PCL-20GNP	20
SEBS/PCL-30GNP	30

SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin üretimi için her iki polimer bileşeni çözebilen çözücü olarak THF kullanıldı. Çözeltilerde Polimer/Çözücü oranı 1/5 (ağırlık/hacim) olarak seçildi. Kompozisyonlar ışığında tartımları gerçekleştirilen grafen dolgu, öncelikle çözücü içerisinde 15 dk süreyle ultrasonik banyoda (Daihan Scientific, Wonju, Güney Kore) disperse edildikten

sonra üzerine SEBS ve PCL polimerleri eklenerek 5 saat süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı (Heidolph Instruments, Schwabach, Almanya) yardımıyla çözünmeleri gerçekleştirildi. Çözelti içerisindeki dolgu dağılımının topaklanmadan homojenliğinin geliştirilmesi için yüksek hızlı planetary karıştırıcı (Kurabo, Osaka, Japonya) kullanılarak son karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen **SEBS-g-MA/PCL/GNP** kompozit çözeltisi teflon kalıba döküldü ve 2 gün süreyle oda sıcaklığında kurutularak çözücüsünden uzaklaştırıldı. Kompozitlerin üretim süreci Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere yaklaşık 1 mm ve 0.3 mm kalınlığında olmak üzere her bir kompozisyon için iki farklı kalınlıkta filmler hazırlandı.



Şekil 3.1. SEBS/PCL/GNP polimer kompozit filmlerin hazırlanması

3.2. Polimer Harmanların Karakterizasyonu

3.2.1. Hacimsel elektriksel direnç analizi

Hazırlanan grafen dolgulu polimer kompozitlerin hacimsel elektrik direnci oda sıcaklığında 20x10x1 mm³ numune boyutlarıyla ölçülmüştür. Test numunesi ile probalar arasındaki temasın neden olduğu direnci azaltmak için probalarla temas eden kısımlar iletken gümüş boya ile kaplandı ve 1 cm²'lik bir alanda ölçümler yapıldı. Düşük dirençli ($\leq k\Omega$) bileşikler için dört kelvin probu (11059A Keysight, California, ABD) Keysight/34461A (California, ABD) marka/model multimetre ve daha yüksek dirençli ($\geq k\Omega$) bileşikler için Tonghui/TH2684A. Marka/model izolasyon direnci ölçüm cihazı (Jiangsu, Çin) kullanıldı. Hacimsel elektrik direnç değerleri (ρ) Eşitlik-1 kullanılarak hesaplandı [86].

$$\rho = \frac{R T W}{L} \quad (1)$$

Eşitlikte; R, W,T ve L sırasıyla numunenin direncini, , genişliğini, kalınlığını ve uzunluğunu ifade etmektedir.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)

Polimer harmanlarının elektron mikroskobu altındaki görüntü analizleri, Thermoscientific/Quattro S (Massachusetts, ABD) marka/model SEM üzerinde gerçekleştirildi. Analizde sıvı nitrojende kırılmış numune yüzeyleri kullanılmış ve numune yüzeyleri analiz öncesinde numune yüzeyindeki yüklenmelerin önüne geçmek ve daha kaliteli görüntülemeler almak için Au/Pd ile kaplanmıştır.

3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Hazırlanan Polimer harmanlarının termal geçiş sıcaklıkları (T_g , T_m) ve PCL polimerinin kristallik dereceleri, DSC-Q200 (TA Instruments, ABD) marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında ısıtma-soğutma-ısıtma olarak üç basamakta gerçekleştirildi. İkinci ısıtma adımında elde edilen eğriler kullanılarak endotermik özellikler (T_g , T_m) belirlendi. Polimer harmanlarındaki PCL'nin kristalleşme dereceleri Eşitlik 2 kullanılarak belirlendi.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times \frac{1}{W} \times 100 \quad (2)$$

Eşitlikte, X_c kristalizasyon yüzdesini, ΔH_f analizden elde edilen erime entalpisini, ΔH_{f0} %100 kristalin polimerlerin erime entalpisini ve W harman içerisindeki kristalin polimere ait ağırlık fraksiyonunu belirtmektedir. PCL polimeri için ΔH_{f0} değeri 139.5 J/g olarak kullanılmıştır [3]

3.2.4. Mekanik test analizi

Hazırlanan grafen dolgulu kompozitlerin çekme mekanik özellikleri, Zwick/Roell (Zwick, Almanya) marka 1 kN kapasiteli universal bir ölçüm cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve 500 mm/dak gerinim hızında gerçekleştirilen testlerle ölçüldü. Analiz için 10.0x1.0x0.1 cm³ boyutunda kesilmiş numuneler kullanıldı.

3.2.5. Sünme analizi

Hazırlanan polimer kompozitlerin sünme (creep) davranışı, TMA7100 (Hitachi, Japonya) termomekanik analiz (TMA) cihazı kullanılarak 25 °C'de ölçüldü. 5x2x0,3 mm³ boyutlarındaki numuneler 15 dakika süre ile 1 MPa'lık gerilime maruz bırakılarak kısa süreli sünme performansları belirlendi. Daha sonra, 15 dakika süre sonunda uygulanan gerilim kaldırıldı ve

gerinim geri kazanımları incelendi. Seçilen kompozisyon için aynı işlem 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda tekrarlanarak sıcaklığın sünme özelliklerine etkisi araştırıldı.

3.2.6. Dinamik mekanik analiz (DMA)

SEBS-g-MA/PCL/Karbon dolgu kompozitlerinin dinamik mekanik analiz işlemleri, TMA7100 (Hitachi, Japonya) marka termomekanik analiz (TMA) cihazı yardımıyla -60°C ile 80°C aralığında 3°C/dk ısıtma hızı ve çekme modunda 0.1 Hz frekans ile 5.0x2.0x0.3 mm³ ölçülerine sahip örnekler kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.7. Isı duyarlı şekil hafızası analizi

Polimer kompozitlerin ısıya duyarlı şekil hafızası testleri, termomekanik analizi (TMA), TMA7100 (Hitachi, Japonya) marka cihaz ile 5.0x2.0x0.3 mm³ boyutlarındaki numuneler kullanılarak çekme modunda ve kuvvet kontrol yöntemiyle yapıldı. Deneysel prosedür 4 adımda gerçekleştirildi;

Deformasyon basamağı: Test numuneleri, DSC analizi ile belirlenen deformasyon sıcaklığı (T_{trans}) olan PCL'nin T_m sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa (65 °C) ısıtıldı ve sıcaklık dengeye ulaşana kadar 1 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra numuneye sabit bir hızda kuvvet uygulanarak SEBS-g-MA/PCL/grafen dolgulu kompozitler için yaklaşık %10'luk bir gerinim uygulandı (ϵ_m). (Yüksek dolgulu kompozitler yüksek sıcaklıklarda kopmalar yaşadığından üst deformasyon sınırı en erken kırılma kompozisyonuna göre belirlendi).

Şekil sabitleme basamağı: Deformasyon uygulanmış numune, üzerindeki kuvvet korunarak PCL kristallenmesinin tamamlandığı sıcaklığın altında olan 10 °C'ye (T_{fix} : şekil sabitleme sıcaklığı) kadar soğutularak 5 dakika beklendi ve geçici şekil sabitlendi.

Kuvvetin kaldırılması basamağı: Bu basamakta, T_{fix} sıcaklığında bulunan örneğin üzerindeki kuvvet kaldırılarak 5 dk beklendi ve malzemenin geçici şeklini koruyabildiği sabitlenmiş deformasyon miktarı belirlendi (ϵ_f),

Şekil geri kazanım basamağı: Şekli sabitlenen örnek, 10°C hızla T_{trans} sıcaklığı olan 65°C'a kadar ısıtılarak, malzemenin ilk şekline geri dönüş süreci 40 dk süre aralığında izlendi. Şekil geri kazanım basamağı tamamlandığında, malzeme üzerinde oluşan kalıcı deformasyon (gerinim) (ϵ_r) belirlendi. Analiz sonucunda elde edilen verilerden yararlanılarak harmanlara ait şekil geri kazanım oranı (R_r) ve şekil sabitleme oranı (R_f) değerleri Eşitlik-3 ve Eşitlik-4 kullanılarak hesaplandı [87].

$$R_r = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_r}{\varepsilon_f} \times 100 \quad (3)$$

$$R_f = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (4)$$

Polimer kompozitlerin bir diğer ısı-duyarlı şekil hafızası performans analizi, geçici “U” şekli üzerinden gerçekleştirildi. 40x5x1 mm³ ölçülerine sahip örnekler 65°C sıcaklığa sahip su banyosu içine daldırılarak 15 s beklendikten sonra, üç boyutlu yazıcı ile üretilmiş bir kalıp vasıtasıyla “U” şeklinde deforme edildi. “U” şekli verilen numuneler daha sonra 10°C sıcaklıktaki soğuk su banyosuna 15 s süreyle daldırılarak geçici şekilleri sabitlendi. Şekil geri kazanım süreçleri bir video kamera yardımıyla takip edildi. Şekil sabitleme ve Şekil geri kazanım oranları ise sırasıyla Eşitlik-5 ve Eşitlik-6 kullanılarak hesaplandı [88].

$$R_f = \frac{180^\circ - \theta_1}{180^\circ} \times 100 \quad (5)$$

$$R_r = \frac{\theta_2 - \theta_1}{180^\circ - \theta_1} \times 100 \quad (6)$$

Eşitlikte θ_1 geçici şekil olan “U” şeklindeki örneğin kolları arasındaki açıyı, θ_2 ise şekil geri kazanımından sonra kollar arasındaki açıyı temsil etmektedir.

3.2.8. Joule ısınması analizi

Kompozitlerin farklı DC gerilimleri altındaki, zamana bağlı yüzey sıcaklıklarındaki değişimleri 40x10x1 mm³ ölçülerine sahip örnekler kullanılarak bir DC güç kaynağı (IT6723H, ITech Electronics Co., Çin) ve bir termal kamera (ShotPro Seek, California, ABD) yardımıyla belirlendi. Problar ile örnek yüzeyinin temas direncini azaltmak ve uygulanan gerilimin örnek yüzeyine homojen bir şekilde dağılımını sağlamak için örneklerin kenarları iletken gümüş boya ile kaplandı.

3.2.9. Elektro-aktif şekil geri kazanım analizi

Önceden deforme edilmiş örnekler kullanılarak, üretilen kompozitlerin elektro-aktif şekil geri kazanım performansları belirlendi. 40x10x1 mm³ ölçülerine sahip örnekler 65°C sıcaklığa sahip su banyosuna daldırılıp 15 s beklendikten sonra, üç boyutlu yazıcı ile üretilmiş bir kalıp

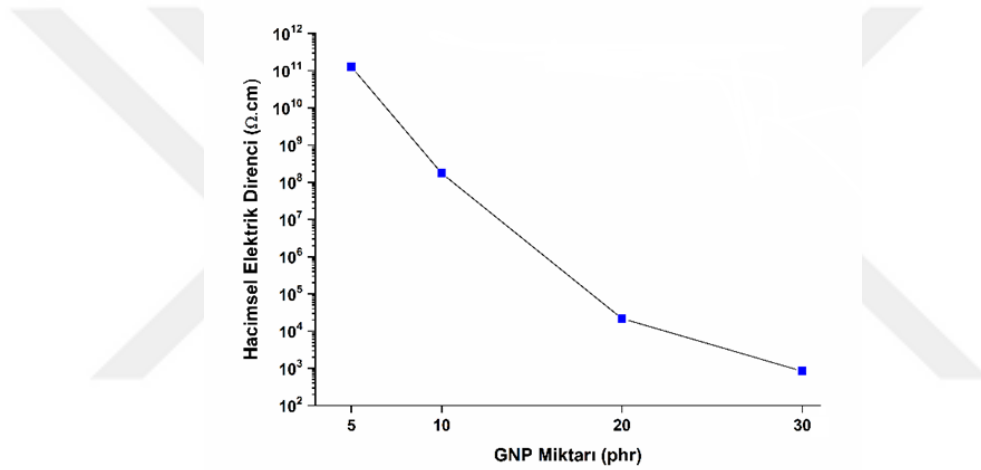
vasıtasıyla “U” şeklinde deforme edilmesi sağlandı. “U” şekli verilen numuneler daha sonra 10°C sıcaklıktaki soğuk su banyosuna 15 s süreyle daldırılarak geçici şekilleri sabitlendi. Kurutulan “U” şeklindeki örneklerin üzerine elektrik gerilimleri uygulanarak şekil geri kazanım süreçleri bir video kamerayla ve yüzey sıcaklıkları eş-zamanlı olarak termal kamera ile takip edildi.



4. ANALİZ BULGULARI

4.1. SEBS-G-MA /PCL/GNP Polimer Kompozitlerinin Hacimsel Direnç Ölçümleri

SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerinde grafen dolgu konsantrasyonunun artmasıyla oluşturulan kompozitlerin hacimsel direnç değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Direnç ölçümlerindeki en büyük düşüş, 10 ila 20 phr dolgu yüklemesi sonucunda olmuş ve perkolasyon bu iki dolgu sınıfı arasında meydana gelmiştir. SEBS/PCL-10GNP için hacimsel direnç değeri $1,75 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ olup, bu değer SEBS/PCL-20GNP bileşiminde ise $2,18 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye düşmüştür. 30 phr GNP içeren SEBS-30 GNP kompozitinde ise direnç değeri SEBS/PCL-10GNP ve SEBS/PCL-20 GNP kompozitlerinde ölçülen değerlere göre düşüş göstererek $384,1 \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye ulaştığı Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait hacimsel elektrik direnci – dolgu miktarı grafiği.

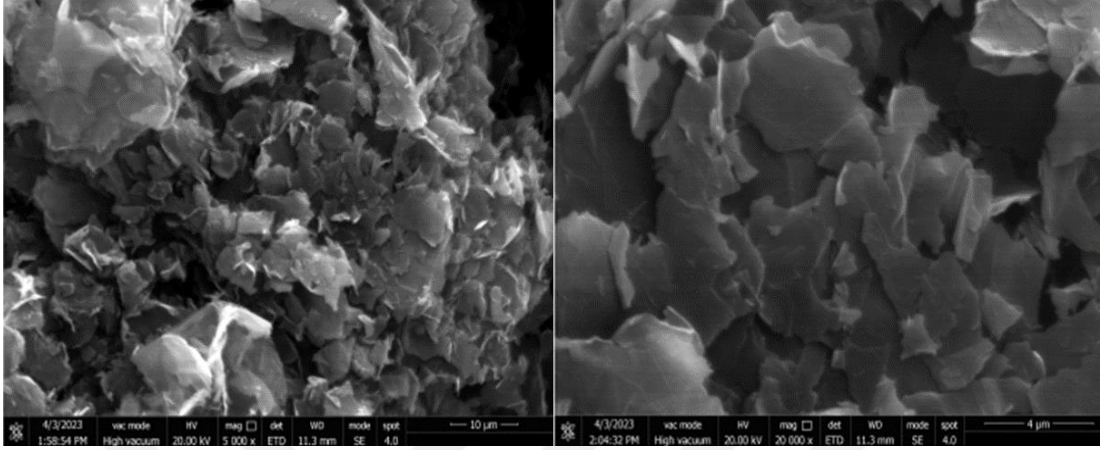
Tablo 4.1. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Hacimsel Elektrik Direnci Değerleri

Malzeme	Hacimsel Elektrik Direnci
	($\Omega \cdot \text{cm}$)
SEBS/PCL -5GNP	$1,29 \times 10^{11} \pm 8,36 \times 10^9$
SEBS/PCL -10GNP	$1,75 \times 10^8 \pm 6,87 \times 10^6$
SEBS/PCL -20GNP	$2,18 \times 10^4 \pm 4,44 \times 10^2$
SEBS/PCL -30GNP	$384,10 \pm 5,79$

4.2 SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin SEM Analizi

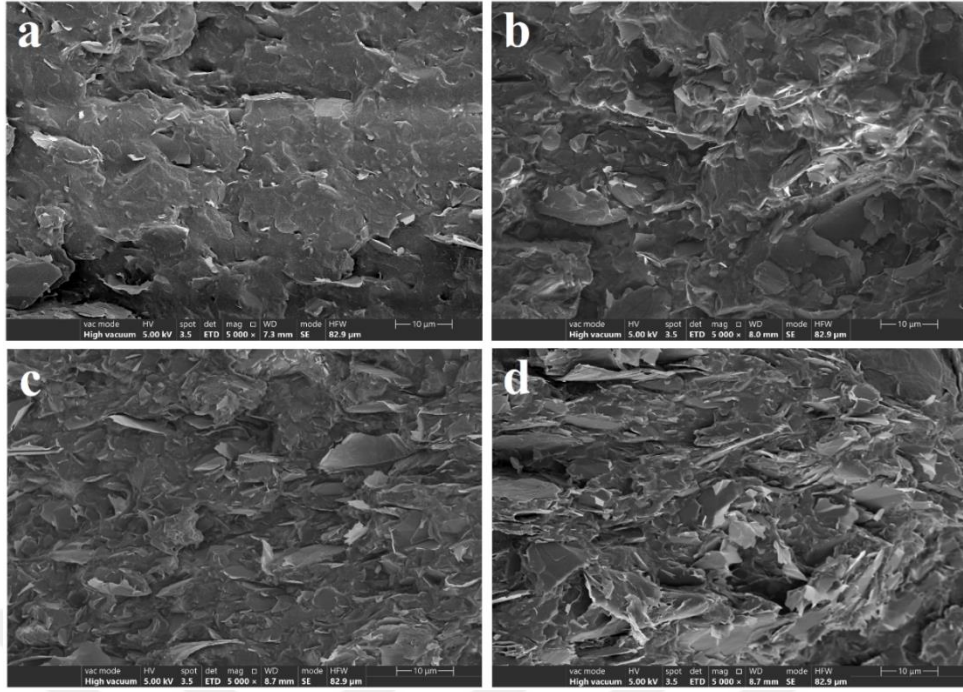
FEI Quanta 450 FEG (Oregon, ABD) marka/model SEM cihazıyla yapılan çalışmada, kullanılan GNP dolgusunun morfolojik analizleri gerçekleştirildi. GNP dolgusuna ait SEM

görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Düşük büyütme oranlarıyla elde edilen SEM görüntülerinde GNP'nin agregatlar halinde bulunduğu, ancak daha yüksek büyütme oranlarında yapılan görüntülemelerde GNP dolgusunun tabakasal yapısının rahatlıkla görüldüğü gözlemlendi.



Şekil 4.2. GNP Dolgusuna ait düşük büyütmelerde (solda) ve yüksek büyütmelerde(sağda) SEM görüntüleri.

Üretimleri gerçekleştirilen SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerinin morfolojik analizleri, sıvı nitrojen içerisinde kırılmış yüzeylerde yapılan SEM analizleri ile görüntülenmiştir. SEM görüntülemeleri Şekil-4.3’de gösterilmektedir. En az dolgu içeriği bulunan SEBS-g-MA/PCL-5GNP kompozitinde, grafen nano tabakalarının polimer matris içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve SEBS-g-MA fazının tercih edildiği görülebilmektedir (Şekil 4.3a). Grafen miktarında gerçekleşen artışla birlikte 10GNP, 20GNP ve 30GNP kompozit örneklerinde bulunan grafen dolgu maddesinin kompozit içerisinde oldukça büyük bir hacme sahip olduğu ve polimer matris boyunca homojen bir dağılım sağladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.3b, Şekil 4.3c ve Şekil 4.3d). Öte yandan, SEBS/PCL-5GNP ve SEBS/PCL-10GNP kompozitleri için, grafen tabakalarının genellikle polimer matris tarafından çevrelendiği görülebilir, bu da dolgu maddesi ile polimer arasında iyi bir etkileşime işaret ettiği tahmin edilmektedir. Yapı içerisindeki dolgu maddesi miktarı arttıkça 20 phr ve 30 phr grafen içeren kompozitlerde dolgu maddesi yüzeylerinin oldukça temiz olduğu ve grafen levhaların etrafında boşlukların olduğu gözlenmiştir. Bu boşlukların bir kısmı, kırılma sırasında grafen agregatlarının parçalanması ve diğer kısmı ise, kırılan yüzeyde polimer matris ile birlikte uzaklaşması sonucu oluşmuş olabilir.



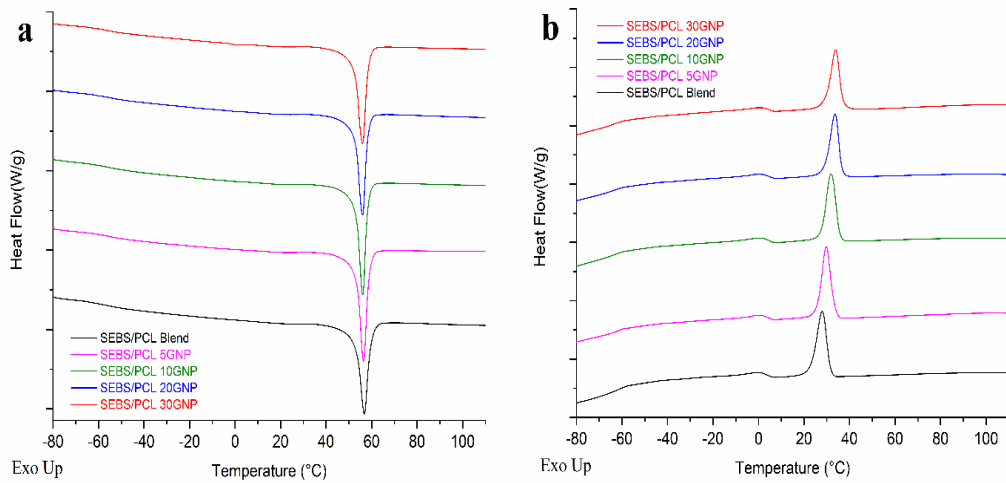
Şekil 4.3. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait SEM görüntüleri a) SEBS/PCL-5GNP, b) SEBS/PCL-10GNP, c) SEBS/PCL-20GNP ve d) SEBS/PCL-30GNP

4.3. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin DSC Analizi

SEBS-g-MA/PCL polimer matrisine farklı miktarlarda eklenen GNP dolgu maddesinin polimer kompozitlerin termal geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisi DSC analizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.4) (SEBS/PCL harmanına ait veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır) [85]. Endotermik kısımda ortaya çıkan sonuçlara bakılarak, GNP dolgusunun SEBS-g-MA polimerinin yumuşak segmentini oluşturan poli(etilen/butilen) (EB) blokun camsı geçiş sıcaklığı (T_g EB) ile erime sıcaklığı (T_m EB) ve sert blok olan polistirenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g PS) üzerinde çok etkili olmadığı yorumu yapılabilmektedir. Polimer kompozitin anahtar fazı olan PCL'un erime sıcaklığı (T_m PCL) da GNP dolgusundan etkilenmemiş ve kompozitlerde de 56°C civarında değerler aldığı görülmektedir. PCL'un erime entalpisi değerlerinden hesaplanarak tayin edilen kristalizasyon değerleri ise GNP dolgusunun kompozit içindeki miktarıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Grafen dolgusunun kristalizasyon derecesine olumlu yönde etki ettiği yapılan çalışmalarda mevcut olup bu çalışmada eklenen grafen dolgusunun PCL molekülleri için heterojen nükleasyon etkisi yaratmış olması kristalizasyon derecesini arttırmıştır [89]. SEBS-g-MA/PCL harmanında %35.30 olarak hesaplanan PCL kristalizasyon derecesi (X_c) 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr grafen eklenmesiyle sırasıyla %38.09, %38.13, %39.89 ve %44.73 değerlerine yükselmiştir. Ekzotermik pik durumları

incelendiğinde ise grafen miktarının artışıyla birlikte PCL'un kristalizasyon sıcaklığının (T_{cPCL}) da doğru orantılı olarak arttığını görülmüştür. SEBS-g-MA/PCL polimer harmanında PCL'in kristalizasyon sıcaklığı için ölçülen 27.94°C değeri, eklenen 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr grafen dolgulu kompozitler için sırasıyla 29.75°C , 31.89°C , 33.61°C ve 33.88°C değerine yükselmiştir. Kristalizasyon sıcaklıklarındaki artış, grafen dolgusunun PCL molekülleri için nükleasyon ajanı etkisi göstererek kristalizasyon derecesini geliştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen dolgusu mevcutken, kristal blokların oluşumunda etkili olan siferülitlerin, daha küçük boyutta ve daha fazla sayıda olabileceği, bu durumun kristalizasyon sıcaklığını yükseltebileceği raporlanmıştır [90]. SEBS-g-MA triblok kopolimerinin EB blokunun kristalizasyon sıcaklığı (T_{cEB}) da GNP dolgu maddesinin varlığında biraz daha yükselmiştir. Bu durum, GNP dolgusunun aynı zamanda kristalizasyon sırasında etilen/büten bloğu ile etkileşime girip erken kristalleşmeyi desteklediğini göstermektedir.

SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin ısı-duyarlı şekil hafızası analizi için şekil dönüşümü sıcaklığı (T_{trans}) olarak DSC testi sonucunda ölçülen PCL'un erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olan 65°C ve şekil sabitleme sıcaklığı (T_{fix}) olarak PCL'un kristalizasyon sıcaklığının altında bir sıcaklık olan 10°C seçilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.4. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait DSC termogramları a) endotermik eğriler ve b) ekzotermik eğriler

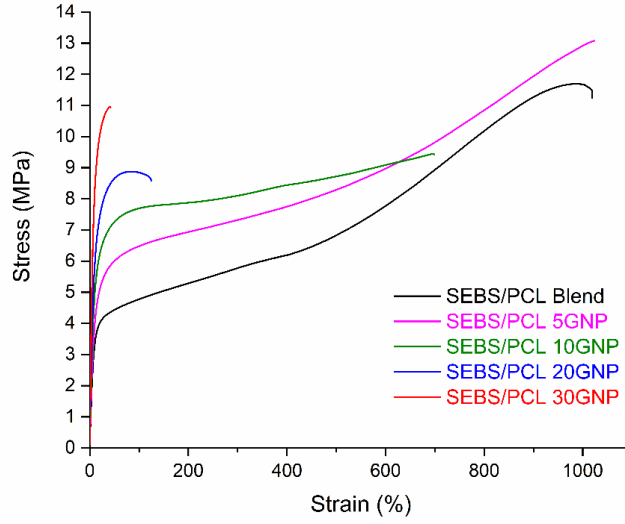
Tablo 4.2. SEBS/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DSC Analizi Sonuçları

Malzeme	T _g EB (°C)	T _m EB (°C)	T _c EB (°C)	T _g PS (°C)	T _m PCL (°C)	T _c PCL (°C)	X _c PCL (%)
SEBS/PCL Blend	-55.46	22.41	0.77	89.55	56.77	27.94	35.30
SEBS/PCL-5GNP	-55.02	21.28	1.35	91.24	56.45	29.75	38.09
SEBS/PCL-10GNP	-55.14	21.99	1.55	91.14	56.07	31.89	38.13
SEBS/PCL-20GNP	-55.06	21.53	1.75	90.24	56.02	33.61	39.89
SEBS/PCL-30GNP	-55.23	20.87	1.90	91.00	56.04	33.88	44.73

4.4. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Çekme Testi Analizi

SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin çekme mekanik özellikleri oda sıcaklığında yapılan çekme testleri ile incelenmiş olup, analiz sonuçları Şekil 4.5'te ve Tablo 4.3'de sunulmuştur. (SEBS/PCL harmanına ait veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır) [85]. İlk incelemelerde görüleceği üzere kompozit içeriğindeki grafen dolgusu miktarı arttıkça elastik modül değerlerinin doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. SEBS/PCL harmanında ölçülen 41,41 MPa'lık modül değeri, polimer harmana eklenen 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr dolgu maddesi yüklenmesi sonucunda sırasıyla 54,21 MPa, 60,05 MPa, 73,11 MPa ve 107,86 MPa değerlerine yükselmiştir. Bunun nedeni, polimer harmanına farklı miktarlarda eklenen GNP dolgusunun polimer zincir hareketlerini sınırlayan ve polimer matrisini güçlendiren özellikte olmasıdır [91]. Öte yandan grafen dolgusu miktarının artmasıyla PCL fazının kristallik derecesinin artması modül değerinin iyileşmesine katkıda bulunmuş olabilir (Tablo 4.3). SEBS/PCL-5GNP kompozitinde, SEBS/PCL harmanıyla karşılaştırıldığında modüldeki artışın yanı sıra çekme mukavemeti ve kopma uzamasında da pozitif artışlar meydana gelmiş ve bu da toklukta %28'lik bir artışa yol açtığı gözlemlenmiştir. 5 phr'lık GNP eklenmesi, polimer matris için hem takviye edici hem de toklaştırıcı etki yaratmıştır. Bu durum, polimer matris içerisinde iyi dağılım gösteren GNP dolgusunun, kırılma sırasında matris-dolgu arayüzeyi ayrılmaları (debonding) gerçekleştirerek kırılma sırasında yüksek miktarda enerji harcanmasına neden

olmasıyla açıklanabilir [92]. Dolgu miktarı arttıkça beklenildiği gibi tokluk, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde azalma görülmüştür. Dolgu agregatlarının varlığı erken kırılmalara neden olmuş olabilir. Diğer taraftan, grafen dolgusu polimer moleküllerinin stres yönünde yönlendirilmesini engelleyerek, mukavemetin azalmasına ve gerinim sertleşmesinin oluşmasını engellemiş olabilir [79].



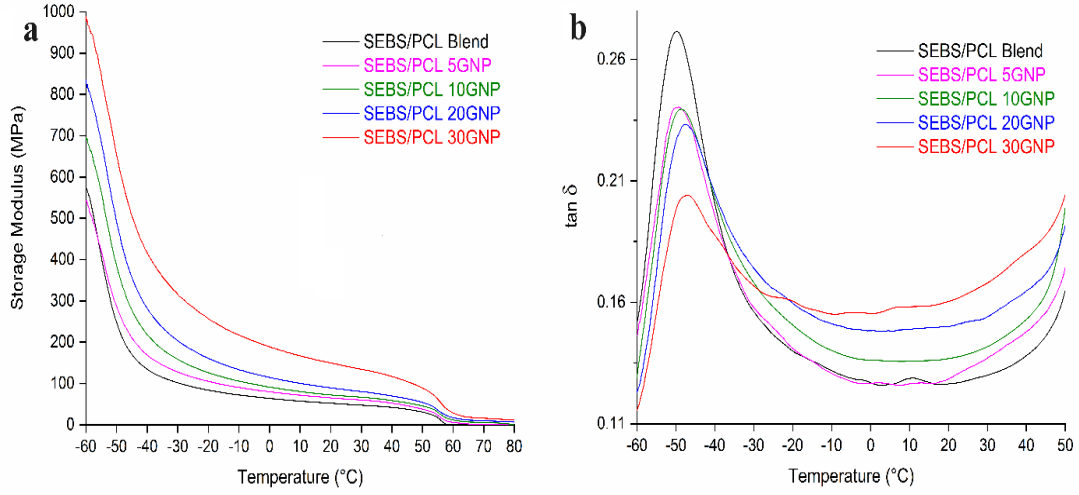
Şekil 4.5. SEBS/PCL/GNP kompozitlerine ait gerilim-gerinim eğrileri

Tablo 4.3. SEBS/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Çekme Testi Sonuçları

Malzeme	E Modül (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Tokluk (Nmm)
SEBS/PCL Blend	41.41 ± 3.90	11.31 ± 0.27	1020.31 ± 21.44	31174 ± 3610
SEBS/PCL- 5GNP	54.21 ± 1.91	13.11 ± 0.12	1043.53 ± 19.77	39963 ± 1386
SEBS/PCL- 10GNP	60.05 ± 3.48	9.25 ± 0.19	643.49 ± 59.47	21540 ± 2572
SEBS/PCL- 20GNP	73.11 ± 2.64	8.95 ± 0.05	101.29 ± 18.92	3151 ± 659
SEBS/PCL- 30GNP	107.86 ± 8.53	10.59 ± 0.31	35.56 ± 6.72	1209 ± 304

4.5. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin dinamik mekanik özellikleri TMA cihazı içerisinde çekme modunda gerçekleştirilen analizlerle belirlenmiştir. Kompozitlere ait depolama modülü-sıcaklık ve $\tan\delta$ -sıcaklık grafikleri sırasıyla Şekil 4.6a ve Şekil 4.6b’de, analiz sonuçları ise Tablo 4.4’de verilmiştir (SEBS/PCL harmanına ait veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır) [85]. Depolama modülü-sıcaklık grafiğinde -60°C ile -40°C aralığında gerçekleşen ani düşüş SEBS-g-MA kopolimerinin poli(etilen/butilen) blokunun camsı halden kauçuksu duruma geçişinden kaynaklanan modül azalmasının bir sonucudur. 60°C civarındaki azalmanın sebebi ise PCL fazında gerçekleşen erime olayından kaynaklanan modül düşüşüdür (Şekil 4.6a). Polimer kompozitlere eklenen GNP dolgu miktarı arttıkça kauçuksu bölgede depolama modülü değerinin doğru orantılı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Kompozitlerin 25°C ’deki modül değerleri karşılaştırıldığında SEBS/PCL-5GNP örneğine nazaran SEBS/PCL-30GNP kompozitinde yaklaşık %184’lük, 65°C ’deki modül değerinde ise yaklaşık %230’luk bir artış söz konusudur. Bu durum, grafen dolgusunun polimer zincir hareketlerini kısıtlaması ve polimer matrisi takviye etmesinden kaynaklanmaktadır [93]. $\tan\delta$ -sıcaklık grafiği incelendiğinde, SEBS-g-MA fazının EB blokuna ait dinamik camsı geçiş sıcaklıkları -60°C ile -30°C aralığında pik maksimum gerçekleştirmiştir (Şekil 4.6b). Kompozit içerisindeki grafen miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığında beklenildiği gibi doğru orantılı olarak bir artış ve pik yüksekliklerinde azalış eğilimi görülmüştür. Tg bölgesinde, grafen plakalarının EB bloğunun hareketlerini sınırlandırarak polimer matrisin elastik karakterini artırdığı ve uygulanan mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüşümünü zorlaştırdığı gözlemlenmiştir. Bu durumun aksine, kauçuksu bölgede, grafen içeren kompozitlerin sönümleme yeteneğinin arttığı belirlenmiştir. Sönümleme parametresi, polimer-polimer, polimer-dolgu ve dolgu-dolgu arasındaki sürtünme hareketlerine bağlıdır. Grafen içeren kompozitlerde, hem elastomer fazın hem de PCL’un camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimer-grafen arayüzeyinde ve grafen plakaları arasında gerçekleşen sürtünmeler nedeniyle malzemenin tekrarlanan deformasyon sırasında mekanik kuvvetin ısıya dönüştürme yeteneği artmış ve böylelikle sönümleme parametresi gelişmiş olabilir [93, 94].



Şekil 4.6. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DMA Grafikleri a) Depolama Modülü- Sıcaklık b) $\tan\delta$ -Sıcaklık

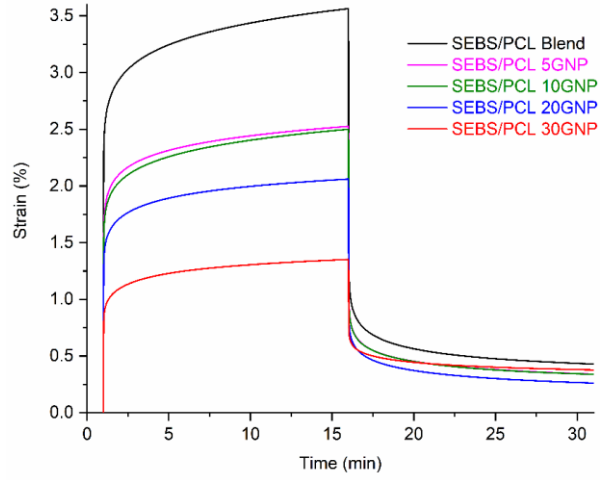
Tablo 4.4. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait DMA Sonuçları

Malzeme	T_g (°C)	$\tan\delta$ (T_g)	$\tan\delta_{25^\circ C}$	$E'_{25^\circ C}$ (MPa)	$E'_{65^\circ C}$ (MPa)
SEBS/PCL Blend	-49.61	0.272	0.128	49.83	0.08
SEBS/PCL 5GNP	-49.45	0.240	0.133	62.53	1.95
SEBS/PCL 10GNP	-48.61	0.239	0.139	69.51	6.84
SEBS/PCL 20GNP	-47.67	0.233	0.152	84.61	11.25
SEBS/PCL 30GNP	-47.03	0.204	0.164	141.37	18.52

4.6. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Sünme Analizi

Polimerik malzemeler viskoelastik özellik gösteren malzemelerdir ve üzerlerine uzun süreli yük uygulandığında zamana bağlı olarak deformasyona uğrarlar. Vizkoelastik özelliğin belirlenmesinde sünme (creep) testi kullanılmıştır. Bu test özelinde, polimerik malzeme üzerine sabit bir yük uygulanarak zamana bağlı olarak gerçekleştirdiği deformasyon ölçülmektedir. Sünme testi SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin tamamı için 25°C sıcaklıkta 1 MPa gerilim

altında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen sünme gerinimi-zaman grafikleri Şekil 4.7’de ve Tablo 4.5’de verilmiştir (SEBS/PCL harmanına ait veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır) [85]. Dolgu eklenmemiş SEBS/PCL harmanına ait %3.56 değerindeki sünme gerinimi değeri kompozit içerisine yüklenen GNP miktarı arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Sünme gerinimi değerleri 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr dolgu eklenmesi sonucu sırasıyla %2.55, %2.52, %2.10 ve %1.39 değerlerine gerilemiştir. Elde edilen sonuçlara göre Grafen dolgusunun polimer moleküllerinin sünmeye karşı direnç özelliklerini geliştirdiği görülmektedir. Sünme testinde elde edilen sonuçlar, çekme testi ve DMA analizlerinde elde edilen elastik modül ve depolama modülü değerlerini doğrular niteliktedir. Yüksek miktarda dolguya ve yüksek modül değerine sahip olan kompozitlerin daha düşük sünme gösterdiği görülmektedir. Polimer kompozitlerin deformasyona karşı direnç kazanmasını sağlamak amacıyla eklenen GNP dolgusu polimer moleküllerinin hareketlerini kısıtlayarak istenilen görevi yerine getirmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Elastik özelliği gelişen polimer molekülleri daha düşük gerinimler oluşturmuştur. Uygulanan yük kaldırıldıktan sonra elde edilen gerinim geri kazanım değerlerindeki azalışlar, grafen plakalarının deformasyon sırasında pozisyonlarını kaybetmesiyle açıklanabilir. Sünme testi neticesinde kompozitlerde, polimer harmanına nazaran daha düşük gerinim kazanımı elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak polimer harmanında (SEBS/PCL) polimer moleküllerinin, gerilim kaldırıldıktan sonra eski pozisyonlarına daha rahat dönüş gerçekleştirebilmesidir. Bununla beraber, kompozitlerin tamamının deformasyon geri kazanım miktarları SEBS/PCL harmanına göre düşüş göstermiş olup, 5GNP, 10GNP ve 20GNP kompozitleri için bu değerler birbirine yakın gerçekleşmiştir. SEBS/PCL-30GNP kompoziti ise en düşük geri kazanım oranını gösteren kompozit olmuştur. Eklenen yüksek miktarda GNP dolgusu bu kompozit içerisinde polimer molekülleriyle çekme yönünde yönlendirilerek pozisyonlarını kaybetmiş ve kalıcı deformasyonu desteklediği sonucuna ulaşılmaktadır. Kuvvet kaldırıldıktan sonra polimer moleküllerinin toparlanması GNP dolgusu tarafından engellenmiş olması tahmin edilmektedir. Bunun sonucu olarak kalıcı deformasyon oranının artmış olması muhtemeldir.



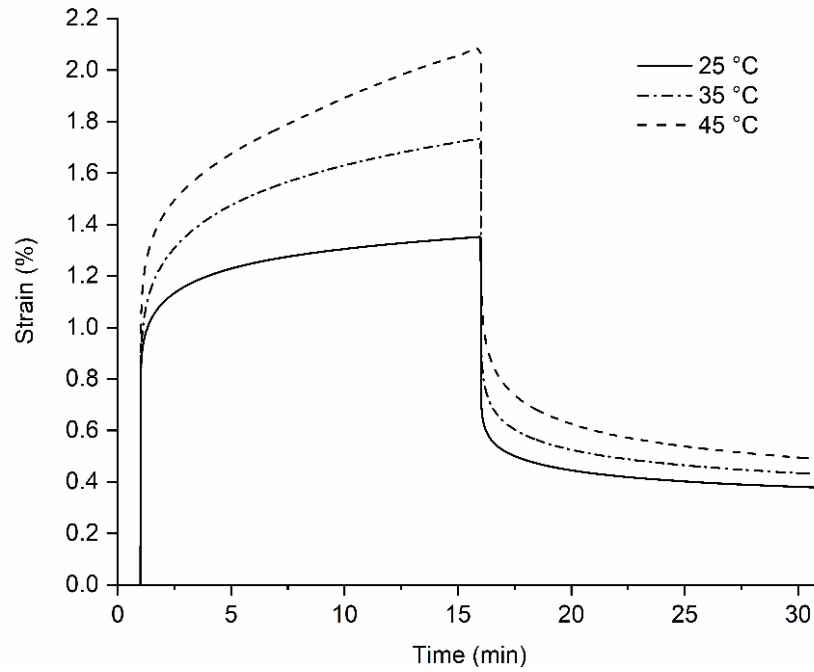
Şekil 4.7. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait 25°C’deki Sünme Grafikleri

Tablo 4.5. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Sünme Analizi Sonuçları

Malzeme	Sünme Gerinimi (%)	Kalıcı Deformasyon (%)	Gerinim Geri Kazanımı (%)
SEBS/PCL Blend	3.56	0.43	87.92
SEBS/PCL-5GNP	2.55	0.37	85.49
SEBS/PCL-10GNP	2.52	0.37	85.31
SEBS/PCL-20GNP	2.10	0.30	85.71
SEBS/PCL-30GNP	1.39	0.41	70.50

Yapılan sünme testlerine ek olarak, testler sonucunda en düşük sünme gerinimine sahip olan SEBS/PCL-30GNP kompozitinin sünme davranışına sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ek bir sünme testi gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına ait grafikler Şekil 4.8’de ve elde edilen sonuçlar Tablo-4.6’de verilmiştir. 25°C’de %1.39 olan sünme gerinimi 35°C ve 45°C ‘de sırasıyla %1.76 ve %2.12 olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak polimer molekülerinin hareketliliğinde artış olmuş ve dolayısıyla 25°C’de elde edilen değerlere göre kompozitte aynı gerilimde daha büyük deformasyonlar meydana gelmiştir. Başka bir deyişle, test sıcaklığının polimer matrisi içerisinde bulunan PCL'nin erime sıcaklığına yaklaşması, kompozitin yumuşamasına ve dolayısıyla aynı yük altında daha yüksek deformasyonun gerçekleşmesine neden olmuştur. Sıcaklık yükseltilerek gerçekleştirilen creep

testi neticesinde sıcaklık arttıkça malzemenin kalıcı deformasyon miktarında da artış gözlenmiştir. 25 °C'de ölçülen %0,41 değeri, 35 °C ve 45 °C'de %0,46 ve %0,52'ye yükselmiştir. Bunun nedeni, uygulanan gerilim altında, sıcaklık arttıkça daha yüksek gerilimlere ulaşılması, polimer moleküllerinin daha fazla gerilmesine ve moleküllerin kayma ve zincir gevşemelerine neden olmasıdır. Ancak sıcaklık arttıkça gerinim geri kazanım değerleri de arttığı görülmüştür. Bu durum, grafen dolgusun polimer molekülleri ile etkileşimi ve kompozitte oluşan ağ yapısının matrisin elastikiyetini artırarak daha etkili bir gerilim geri kazanımı sağlamasıyla açıklanabilir [95].



Şekil 4.8. SEBS/PCL 30GNP kompozitine ait farklı sıcaklık sünme analizi sonuçları

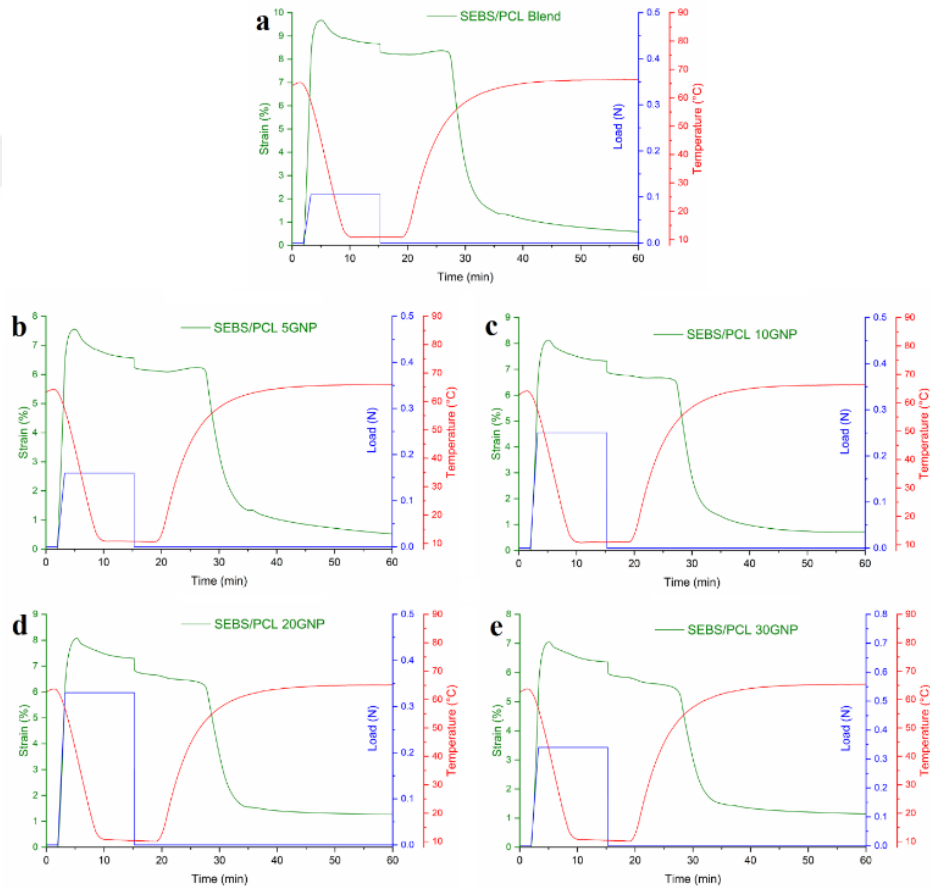
Tablo 4.6. SEBS/PCL 30GNP Kompozitine Ait Farklı Sıcaklık Sünme Analizi Sonuçları

Sıcaklık	Sünme Gerinimi (%)	Kalıcı Deformasyon (%)	Gerinim Geri Kazanımı (%)
25°C	1.39	0.41	70.50
35°C	1.76	0.46	73.35
45°C	2.12	0.52	75.47

4.7. SEBS-G-MA/PCL/GNP Kompozitlerinin Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Analizi

SEBS/PCL/GNP kompozitlerinin ısı-duyarlı şekil hafızası performansları TMA cihazında termomekanik çevrimlerle belirlendi. Uygun ölçülerde hazırlanan polimer kompozit numuneleri ilk olarak seçilen (DSC testi sonucunda elde edildi) 65°C (T_{trans}) sıcaklığına ısıtıldı ve uygulanan kuvvetle deformasyonu sağlandı ve daha sonra üzerlerindeki kuvvet sabitken 10°C 'ye (T_{fix}) (DSC testi sonucunda elde edildi) kadar soğutuldu. Geçici şekline sabitlenen örnekler T_{trans} sıcaklığına ısıtılarak şekil geri kazanım değerleri ölçüldü. Analize ait olan termomekanik çevrim grafikleri Şekil 4.9'da ve analizden elde edilen şekil sabitleme (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranları Tablo 4.7'de verilmiştir. R_f değerleri değerlendirildiğinde, SEBS/PCL harmanına ait % 94.92'lik değer yapıya GNP dolgusu girmesiyle, dolgu oranı ile ters orantılı olarak değişim gösterdiği ve kompozitlerin şekil sabitleme özelliğinin azaldığı belirlenmiştir. 5 phr GNP içeren kompozit örneğinde R_f değeri %94.02 değerine düşerken, artan dolgu yüklemeleriyle birlikte R_f değerleri 10 phr, 20 phr ve 30 phr için sırasıyla %92.59, %92.43 ve %92.13 değerlerine gerilemiş ve çok küçük değişiklikler olmakla birlikte neredeyse sabit kalmıştır. Şekil sabitleme oranı yapıya eklenen grafen miktarıyla azalım göstermektedir [96-98]. Grafen miktarındaki artışla kompozitin elastik karakteri gelişmiş, bu da deformasyon sırasında malzeme içerisinde daha fazla enerjinin depolanmasına sebep olmuştur (Şekil 4.6 ve 4.7). Depolanan bu enerji, uygulanan kuvvet kaldırıldığında serbest kalır, bu da daha büyük bir geri dönüş ve dolayısıyla R_f değerlerinde bir azalmaya neden olabilir. Dolgu maddesinin elastomer fazı ile arasındaki etkileşim SEBS moleküllerinin hareketliliğini azalttığı için deformasyon zorlaşmış ve elastomer fazdaki elastik karakter artışı nedeniyle anahtar bileşen olan PCL fazı, şekil sabitleme sırasında oluşan bu geri çekme kuvvetine karşı koyamamış olabilir. R_f değerlerinde azalma yaşansa da kompozitlerin tamamı %92'den daha yüksek şekil sabitleme performansı sergilediği açıkça görülmektedir. Benzer şekilde, kompozit içerisinde grafen miktarı arttıkça şekil geri kazanım oranında da (R_r) düşüş gözlenmiştir. SEBS/PCL harmanına ait R_r değeri %93.07 iken, bu değer 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr GNP yüklenen kompozitler için sırasıyla %91.85, %89.25, %81.02 ve %80.34 olarak belirlenmiştir. Şekil hafızalı polimer matrislere farklı amaçlarla eklenen dolgular, genellikle şekil geri kazanımına katkıda bulunmazken istenmeyen negatif etkileri sebebiyet vermektedir (gerekli mekanik testler sonucunda dolgu oranıyla malzemenin rijitliğini ve zincir hareketliliğinin kısıtlandığı görülmüştür). Şekil geri kazanımı, şekil sabitleme sırasında kuvvet yönünde gerilen elastomer faza ait moleküllerin, depoladıkları enerjiyi, başlangıç konumlarına dönmek için harcamasıyla gerçekleşir. Bu geri dönüş hareketini zorlaştıran faktörler dolayısıyla R_r değerinin azalmasına katkıda bulunur. Dolgular; büyük boyutları ve yüksek sertlikleri nedeniyle, polimer matrisin ağ

yapısını bozarak geri kazanılabilecek gerilimi azaltma eğilimindedirler[99]. Kompozit içerisindeki grafen tabakaları, polimer molekülleri ile birlikte şekil stabilizasyonu sırasında orijinal konumlarından uzaklaşmakta ve deformasyon sırasında grafen agregatlarının kırılması, kompozitte kalıcı deformasyonların artmasına neden olabilmektedir. Polimer moleküllerinin bu tabakaları eski konumlarına döndürmesi çok zor olduğundan Rr değerlerinde azalma gözlenmiş olabilir. Yüksek dolgu derecesine rağmen kompozit malzemelerin şekil geri kazanımları %80'den fazla oranda gerçekleşmiştir.

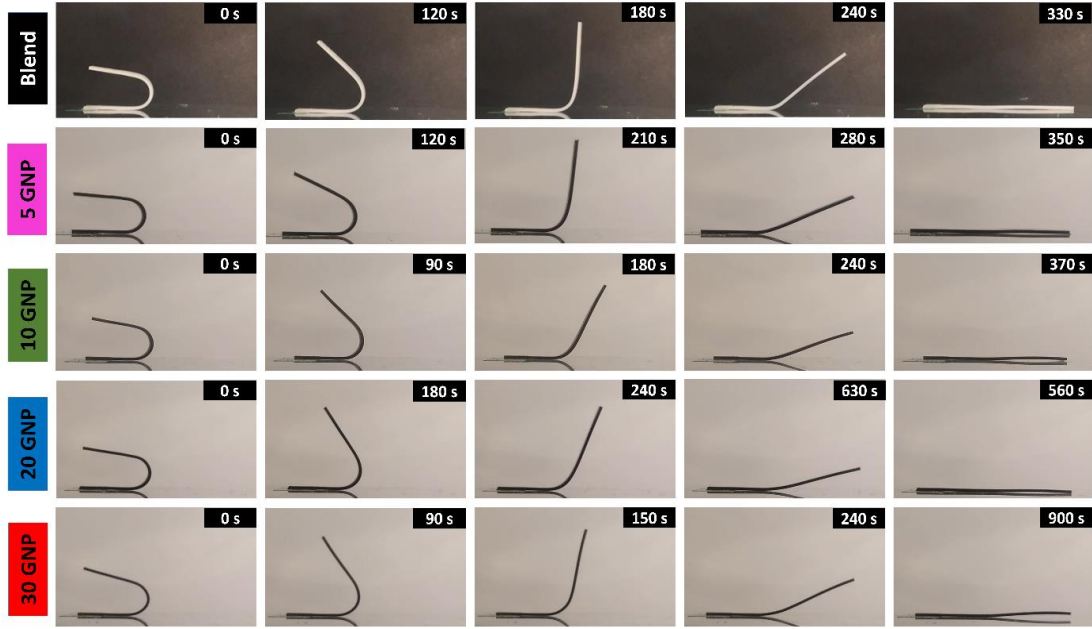


Şekil 4.9. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait termomekanik çevrim grafikleri. a) SEBS/PCL harmanı, b) SEBS/PCL-5GNP, c) SEBS/PCL-10GNP, d) SEBS/PCL-20GNP ve e) SEBS/PCL-30GNP

Tablo 4.7. SEBS-g-MA/PCL/GNP Kompozitlerine Ait Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Performansı

Malzeme	R _t (%)	R _r (%)
SEBS/PCL Blend	94.92	93.07
SEBS/PCL 5GNP	94.02	91.85
SEBS/PCL 10GNP	92.59	89.25
SEBS/PCL 20GNP	92.43	81.02
SEBS/PCL 30GNP	92.13	80.34

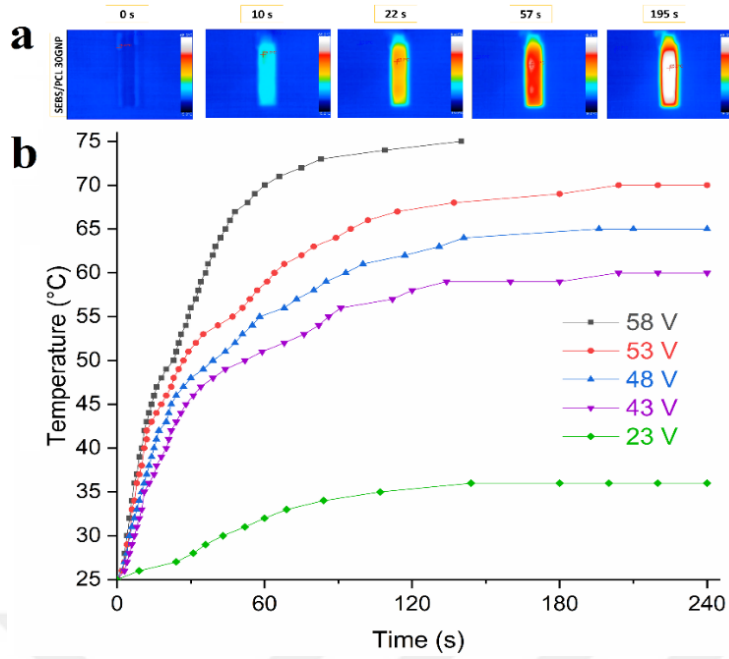
SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerinin ısıya duyarlı şekil hafızası performansı, geçici U şeklindeki numunelerin 65 °C'deki bir fırında şekil geri kazanım işlemlerinin gözlemlenmesiyle de belirlendi. İlk olarak, test örnekleri 65°C sıcak su içerisine sokularak “U” şeklinde deformasyona tutuldu. Daha sonra 10°C su içerisine daldırıldı ve geçici şekillerinin sabitlenmesi sağlandı. Tüm kompozitlerin verilen geçici şekillerini büyük ölçüde koruyabildiği görüldü. 5-10 -20 ve 30 phr dolgu yüklemeleri için şekil sabitleme oranları sırasıyla %96.67, %94.44, %95.56 ve %91.67 olarak hesaplandı. Şekil geri kazanımları sürecinde, yapı içerisinde GNP miktarı arttıkça şekil geri kazanım süresinin arttığı, grafen dolgusunun şekil geri kazanım sürecini geciktirdiği görülmüştür. Dolgu eklenmemiş SEBS/PCL harmanı için hesaplanan 330 s'lik geri kazanım süresi, 5GNP kompoziti için 350 s, 10GNP kompoziti için 370 s ve 20GNP kompoziti için 560 s olarak belirlenmiştir. 30GNP kompoziti ise 900 s sonunda bile ancak %96.99'lık bir şekil geri kazanımı sergilemiş ve kalıcı bir deformasyona uğrayıp başlangıçtaki şeklinde dönemediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.10) (SEBS/PCL harmanına ait veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır) [85].



Şekil 4.10. SEBS-g-MA/PCL/GNP kompozitlerine ait 65°C sıcaklıktaki etüv içindeki şekil geri kazanımı görüntüleri

4.8. Elektrik Gerilimi Altında Isınma Özelliği Analizi

Kompozitlerin elektrik gerilimi altında ısınma özelliği termal kamerayla adım adım izlenmiştir. Fizikte, Joule ısınması, akımın elektriksel olarak iletken malzemelerden geçmesi durumunda ortaya çıkan bir olgudur. Polimerler bilindiği üzere genellikle yalıtkandır, bu nedenle polimerik malzemelere eklenen iletken dolgularla birlikte elektriği iletebilen kompozitler üretilebilir ve üzerlerine elektrik gerilimi uygulandığında direnç ısınması gerçekleşir [62]. Bu çalışma kapsamında üretilen SEBS/PCL/GNP kompozitleri arasında en yüksek iletkenliğe sahip olan SEBS/PCL-30GNP kompozitinin Joule ısınması analizi, üzerine farklı gerilimler uygulanarak gerçekleştirildi. Şekil 4.11 a’da SEBS/PCL/30GNP kompozitinin 48V gerilim altında T_{trans} sıcaklığına (65°C) ulaşma sürecine ait görüntüler, Şekil 4.11 b’de ise kompozitin farklı gerilimler altındaki sıcaklık-zaman grafikleri yer almaktadır. SEBS/PCL-30GNP kompozitine 48V gerilim verildiğinde yüzey sıcaklığı 195s içerisinde şekil dönüşüm sıcaklığı olan 65°C’ye ulaşmış (Şekil 4.10a) ve sonrasında sıcaklığını kararlı olarak sürdürmüştür (Şekil 4.10b). Kompozit üzerine daha yüksek gerilim olarak 53V ve 58V uygulandığında sıcaklık sırasıyla 70°C ve 75°C’ye, 43V uygulandığında ise, ancak 60°C’ye ulaşmıştır. Kompozitin vücut sıcaklığı olan 36°C’ye ulaşması için 23 voltluk bir gerilim yeterli olmuştur. Sonuçlar, SEBS-/PCL-30GNP kompozitinin, içerisinde bulunan iletken özellikli takviye malzemesi GNP dolgusu sayesinde Joule ısınması gerçekleştirebildiğini ve uygulanan farklı gerilim miktarı ile oluşan ısı miktarının değiştirilebildiği görülmüştür.

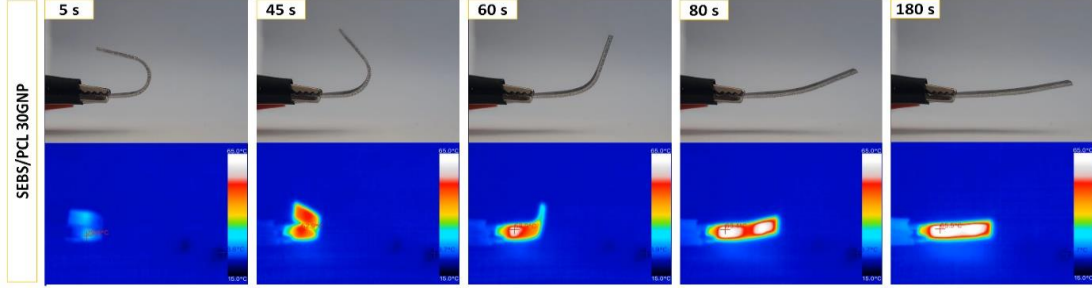


Şekil 4.11. Elektrik gerilimi altında ısınma performansı a) SEBS/PCL-30GNP için 48V gerilim altındaki IR görüntüleri ve b) SEBS/PCL-30GNP kompozitinin farklı gerilimler altındaki sıcaklı-zaman grafikleri.

4.9.Elektro-Aktif Şekil Hafızası Performansı Analizi

Isı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanlar içerisinde elektrik iletken dolgular kullanarak malzemeye elektro-aktif şekil hafızası özelliği kazandırılabilir. İletken kompozit üzerine elektrik gerilimi uygulanarak Joule ısınması oluşturularak, şekil hafızalı polimerin şekil dönüşüm sıcaklığına ulaşarak şekil geri kazanımı sağlanabilir [100]. Şekil 4.12’de SEBS/PCL-30GNP kompozitinin 48V gerilim altında gerçekleştirdiği elektro-aktif şekil geri kazanımı sürecine ait eş-zamanlı fotoğraf ve termal kamera görüntüleri bulunmaktadır. Analizde ilk olarak, örnek 65°C sıcak suda “U” şeklinde deforme edildikten sonra 10°C soğuk suya daldırılarak geçici şekli sabitlenmiştir. Daha sonra örneğin üzerine 48V gerilim uygulandı ve örneğin sabitlenen geçici şeklinden kalıcı şekline geri dönüşü incelendi. Test örneğinin geçici “U” şeklindeki de gerilim altında ısınabildiği ancak, geçici şekilken örneğin bükülmüş olduğu için orta bölgesinin uç kısımlara göre yavaş ısındığı ve örnek kalıcı şekline yaklaştığında ısınmanın homojen olarak yüzeyi kapladığı görülmüştür. Bunun nedeni, numune U şeklinde büküldüğünde iletken GNP tabakaları birbirinden uzaklaştığında iletken ağın zayıflaması nedeniyle iletkenliğin azalması ve örnek kalıcı şekline geri döndüğünde GNP plakalarının birbirine yaklaşması ve ilk halini alarak iletkenliğin artmasından kaynaklanmaktadır. Analiz sonucunda SEBS/PCL-30GNP kompoziti gerilim altında 180s süre sonunda %95.12’lik bir şekil geri kazanım oranı sergiledi. Sıcak etüv içerisinde gerçekleştirilen ısı-duyarlı şekil geri kazanım performansı ile karşılaştırıldığında, elektro-aktif şekil geri

kazanımı 5 kat daha hızlı sürede gerçekleşmiştir (Şekil 4.10). Etüv içinde ısının konveksiyonel olarak yavaş iletimiyle kıyaslandığında, kompozitin içerisinde gerçekleşen Joule ısınmasının çok daha hızlı ve verimli olduğu görülmektedir. Dolayısıyla şekil hafıza etkisi açısından elektriksel uyarılmanın, ısıyla tetiklenmeye göre daha avantajlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12. Elektrik gerilimi altında ısınma performansı a) SEBS/PCL-30GNP için 48V gerilim altındaki IR görüntüleri ve b) SEBS/PCL-30GNP kompozitinin farklı gerilimler altındaki sıcaklı-zaman grafikleri



5.SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, bir termoplastik elastomer olan SEBS-g-MA ve biyobozunur yarı-kristalin bir polimer olan polikaprolaktondan oluşan ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmana iletken grafen dolgusu eklenerek elektro-aktif şekil hafızalı polimer kompozitler başarıyla üretildi. Ağırlıkça %60 SEBS %40 PCL içeren polimer harmanına 5, 10, 20 ve 30 phr oranlarında grafen dolgusu eklenerek çözücü dökme yöntemiyle kompozitler hazırlandı, üretilen kompozitlerin ısıl, mekanik, morfolojik ve şekil hafızası gibi testleri gerçekleştirildi.

SEM analizi neticesinde; SEBS-g-MA/PCL-5GNP kompozitinde, grafen nano tabakalarının polimer matris içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı görüldü. Grafen miktarı arttıkça 10GNP, 20GNP ve 30GNP kompozitlerinde bulunan grafen dolgu maddesinin kompozit içerisinde oldukça büyük bir hacme sahip olduğu ve polimer matris boyunca homojen bir dağılım sağladığı tespit edildi.

DSC analizi, grafen dolgusunun SEBS-g-MA fazının camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ve PCL fazın erime sıcaklığı üzerinde büyük etkilerinin olmadığı görüldü. Ancak, grafen dolgusunun PCL faz için nükleasyon ajanı etkisi gösterdiği, bunun sonucu olarak PCL'nun kristalizasyon derecesinin arttığı ve kristalizasyon sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görüldü.

Gerçekleştirilen mekanik testler neticesinde kompozit içindeki grafen dolgusu miktarı arttıkça elastik modülü değerlerinin doğru orantılı olarak geliştiği belirlendi. SEBS/PCL harmanında 41,41 MPa'lık modül değeri, harmana 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr dolgu maddesi yüklenmesiyle sırasıyla 54,21 MPa, 60,05 MPa, 73,11 MPa ve 107,86 MPa değerlerine yükseldi. SEBS/PCL-5GNP kompozitinde, SEBS/PCL harmanıyla karşılaştırıldığında modüldeki artışın yanı sıra çekme mukavemeti, kopma uzaması ve tokluk özelliklerinde de gelişmeler elde edildi.

Isı-duyarlı şekil hafızası analizleri sonucunda grafen varlığında, SEBS-g-MA/PCL harmanının şekil sabitleme ve şekil geri kazanım özelliklerinde azalmalar elde edildi. 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr dolgu yüklemelerinde şekil sabitleme oranları sırasıyla %94.02, %92.59, %92.43 ve %92.13 değerlerine ulaşıldı. Grafen miktarının artmasıyla şekil sabitleme oranında azalma görülebilmektedir. Dolgu maddesinin elastomer fazı ile arasındaki etkileşim SEBS moleküllerinin hareketliliğini azalttığı için deformasyon zorlaşmış ve elastomer fazdaki elastik karakter artışı nedeniyle anahtar bileşen olan PCL fazı, şekil sabitleme sırasında oluşan bu geri çekme kuvvetine karşı koyamamış olduğu düşünülmektedir. R_f değerlerinde azalma yaşansa da kompozitlerin tamamı %92'den daha yüksek şekil sabitleme performansı sergilemiştir. Benzer

şekilde, kompozit içerisinde grafen miktarı arttıkça şekil geri kazanım oranında da (R_r) düşüş gözlemlendi. 5 phr, 10 phr, 20 phr ve 30 phr GNP yüklenen kompozitler için sırasıyla %91.85, %89.25, %81.02 ve %80.34 değerleri elde edildi. Grafen dolgusunun polimer matrisin molekül hareketlerini kısıtlaması, şekil geri kazanımına katkıda bulunmaması nedeniyle R_r değerlerinde düşüş gözlemlendi. Ancak, kompozitlerin tamamı %80'in üzerinde şekil geri kazanımı sergiledi.

Polimer harman içerisinde iletken GNP dolgusunun miktarı arttıkça elektrik direnci değerleri azaldı. Perkolasyon eşiği 20 phr ile 30 phr dolgu dereceleri arasında gerçekleşti. En düşük direnç değerine 834.10 Ω .cm değeriyle SEBS/PCL/30GNP kompozitinde ulaşıldı. Bu kompozit üzerine 48 V DC gerilim uygulunda Joule ısınması gerçekleştirdi ve şekil dönüşüm sıcaklığı olan 65°C'ye 195s süre sonunda ulaştı. Aynı kompozit için gerçekleştirilen elektro-aktif şekil geri kazanımı analizinde, geçici U-şeklinde bulunan örnek üzerine 48 V gerilim uygulandığında 180s süre sonunda %95.12'lik elektro-aktif şekil gerikazanımı sergilediği belirlendi.

Elde edilen sonuçlar, SEBS-g-MA/PCL ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanının GNP dolgusuyla elektrik iletken hale getirilebileceğini göstermiştir. GNP kullanımıyla yalıtkan polimer matrisin elektrik gerilimi altında Joule ısınması gerçekleştirmesi ve bu özelliğinden yararlanarak ısı ile tetiklenebilen şekil hafızası etkisinin elektrik gerilimi ile de gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu özellikleriyle, üretilen kompozitlerin, hem ısı ile hem de elektirikle tetikleminin istendiği uygulamalar veya ısı ile tetikleminin mümkün olmadığı sensör ve aktüatör gibi uygulamalar için potansiyel taşıdığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Momtaz, M., Barikani, M., & Razavi-Nouri, M. (2015). Effect of ionic group content on thermal and structural properties of polycaprolactone-based shape memory polyurethane ionomers. *Iranian Polymer Journal*, 24, 505-513.
- [2] Lakatos, C., Czifrák, K., Papp, R., Karger-Kocsis, J., Zsuga, M., & Kéki, S. (2016). Segmented linear shape memory polyurethanes with thermoreversible Diels-Alder coupling: Effects of polycaprolactone molecular weight and diisocyanate type. *Express Polymer Letters*, 10(4), 324-336.
- [3] Jing, X., Mi, H. Y., Huang, H. X., & Turng, L. S. (2016). Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 64, 94-103.
- [4] Wang, W., Liu, Y., & Leng, J. (2016). Recent developments in shape memory polymer nanocomposites: Actuation methods and mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews*, 320, 38-52.
- [5] Song, S., Feng, J., & Wu, P. (2011). A new strategy to prepare polymer-based shape memory elastomers. *Macromolecular rapid communications*, 32(19), 1569-1575.
- [6] Tekay, E. (2020). Preparation and characterization of electro-active shape memory PCL/SEBS-g-MA/MWCNT nanocomposites. *Polymer*, 209, 122989.
- [7] Dayyoub, T., Maksimkin, A. V., Filippova, O. V., Tcherdyntsev, V. V., & Telyshev, D. V. (2022). Shape memory polymers as smart materials: A review. *Polymers*, 14(17), 3511.
- [8] Ammar, M., Haleem, A., Javaid, M., Bahl, S., Garg, S. B., Shamoona, A., & Garg, J. (2022). Significant applications of smart materials and Internet of Things (IoT) in the automotive industry. *Materials Today: Proceedings*, 68, 1542-1549.
- [9] Díaz Lantada, A. (2017). Systematic development strategy for smart devices based on shape-memory polymers. *Polymers*, 9(10), 496.
- [10] Bahl, S., Nagar, H., Singh, I., & Sehgal, S. (2020). Smart materials types, properties and applications: A review. *Materials Today: Proceedings*, 28, 1302-1306.
- [11] Zende, R., Ghase, V., & Jamdar, V. (2023). A review on shape memory polymers. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 62(4), 467-485.
- [12] Wang, L., Hua, J., & Wang, Z. (2019). Facile design of heat-triggered shape memory ethylene-vinyl acetate copolymer/nitrile-butadiene thermoplastic vulcanizates via zinc dimethacrylate induced interfacial compatibilization. *Polymer Testing*, 76, 481-489.
- [13] Wang, K., Strandman, S., & Zhu, X. X. (2017). A mini review: Shape memory polymers for biomedical applications. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11, 143-153.
- [14] Lewis, C. L., & Dell, E. M. (2016). A review of shape memory polymers bearing reversible binding groups. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(14), 1340-1364.

- [15] Orozco, F., Kaveh, M., Santosa, D. S., Lima, G. M. R., Gomes, D. R., Pei, Y., ... & Bose, R. K. (2021). Electroactive self-healing shape memory polymer composites based on Diels–Alder chemistry. *ACS applied polymer materials*, 3(12), 6147-6156.
- [16] Agarwal, S., Jiang, S., & Chen, Y. (2019). Progress in the field of water-and/or temperature-triggered polymer actuators. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(2), 1800548.
- [17] Lendlein, A., & Kelch, S. (2002). Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 2034-2057.
- [18] Paik, I. H., Goo, N. S., Jung, Y. C., & Cho, J. W. (2006). Development and application of conducting shape memory polyurethane actuators. *Smart Materials and Structures*, 15(5), 1476.
- [19] Leng, J. S., Lan, X., Liu, Y. J., Du, S. Y., Huang, W. M., Liu, N., ... & Yuan, Q. (2008). Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains. *Applied Physics Letters*, 92(1).
- [20] Lendlein, A., Jiang, H., J nger, O., & Langer, R. (2005). Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 434(7035), 879-882.
- [21] Buckley, P. R., McKinley, G. H., Wilson, T. S., Small, W., Benett, W. J., Bearinger, J. P., ... & Maitland, D. J. (2006). Inductively heated shape memory polymer for the magnetic actuation of medical devices. *IEEE transactions on biomedical engineering*, 53(10), 2075-2083.
- [22] Li, J., Hu, W., Zhang, Y., Tan, H., Yan, X., Zhao, L., & Liang, H. (2015). pH and glucose dually responsive injectable hydrogel prepared by in situ crosslinking of phenylboronic modified chitosan and oxidized dextran. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(10), 1235-1244.
- [23] Wei, W., Liu, J., Huang, J., Cao, F., Qian, K., Yao, Y., & Li, W. (2022). Recent advances and perspectives of shape memory polymer fibers. *European Polymer Journal*, 175, 111385.
- [24] Chatterjee, T., Dey, P., Nando, G. B., & Naskar, K. (2015). Thermo-responsive shape memory polymer blends based on alpha olefin and ethylene propylene diene rubber. *Polymer*, 78, 180-192.
- [25] Hoehner, R., Raidt, T., Rose, M., Katzenberg, F., & Tiller, J. C. (2013). Recoverable strain storage capacity of shape memory polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(13), 1033-1040.
- [26] Wei, Z., Yu, L., Lu, S., & Zhao, Y. (2023). Reversibly Thermo-Responsive Materials Applied in Lithium Batteries. *Energy Storage Materials*, 102901.
- [27] Westbrook, K. K., Mather, P. T., Parakh, V., Dunn, M. L., Ge, Q., Lee, B. M., & Qi, H. J. (2011). Two-way reversible shape memory effects in a free-standing polymer composite. *Smart Materials and Structures*, 20(6), 065010.

- [28] Yang, Q., Zheng, W., Zhao, W., Peng, C., Ren, J., Yu, Q., ... & Zhang, X. (2019). One-way and two-way shape memory effects of a high-strain cis-1, 4-polybutadiene–polyethylene copolymer based dynamic network via self-complementary quadruple hydrogen bonding. *Polymer Chemistry*, 10(6), 718-726.
- [29] Behl, M., Razzaq, M. Y., & Lendlein, A. (2010). Multifunctional shape-memory polymers. *Advanced materials*, 22(31), 3388-3410.
- [30] Çakmak, E. G. (2013). *Şekil hafızalı poliüretanların performanslarına zincir uzatıcı miktarı etkisinin belirlenmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [31] Bonfil, M. *Polietilen Glikol Ve Hint Yağı Temelli Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Poliüretan Filmlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [32] Aslan, H. Ç., & Kaya, M. A. (2023). Harmanlamaya uygun termoplastik nişasta üretimi ve termoplastik nişasta/polietilen harmanlarının morfolojik, termal, reolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 38(3), 1547-1560.
- [33] Scobbo, J. J., & Goettler, L. A. (2003). Applications of polymer alloys and blends. *Polymer blends handbook*, 951.
- [34] Paul, D. R. (1985). Thermodynamic Theory and Experimental Techniques for Polymer Blends. In *Polymer blends and mixtures* (pp. 1-23). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [35] Robeson, L. M. (2007). Polymer blends. *A Comprehensive review*, 641.
- [36] Kaya, F. (2005). *Ana hatlarıyla plastikler ve katkı maddeleri*. Birsen yayınevi.
- [37] Parameswaranpillai, J., Thomas, S., & Grohens, Y. (2014). Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities. *Characterization of polymer blends*, 1-6.
- [38] AlShehri, M. M., AlOthman, Z. A., Bedjah Hadj Ahmed, A. Y., & Aouak, T. (2022). New Method Based on Direct Analysis in Real-Time Coupled with Time-of-Flight Mass Spectrometry (DART-ToF-MS) for Investigation of the Miscibility of Polymer Blends. *Polymers*, 14(9), 1644.
- [39] Charitopoulou, M. A., Alexopoulou, E., Alexiou, P., & Achilias, D. S. (2021). Current Topics in Plastic Recycling. London, UK: IntechOpen.
- [40] Zhang, H., Wang, H., Zhong, W., & Du, Q. (2009). A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism. *Polymer*, 50(6), 1596-1601.
- [41] Liu, C., Qin, H., & Mather, P. T. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of materials chemistry*, 17(16), 1543-1558.
- [42] Banerjee, S. S., & Bhowmick, A. K. (2013). Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties. *Polymer*, 54(24), 6561-6571.

- [43] Mineart, K. P., Tallury, S. S., Li, T., Lee, B., & Spontak, R. J. (2016). Phase-change thermoplastic elastomer blends for tunable shape memory by physical design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(49), 12590-12597.
- [44] Wilkinson, A. N., Clemens, M. L., & Harding, V. M. (2004). The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. *Polymer*, 45(15), 5239-5249.
- [45] Kordjazi, Z., & Ebrahimi, N. G. (2010). Rheological behavior of noncompatibilized and compatibilized PP/PET blends with SEBS-g-MA. *Journal of applied polymer science*, 116(1), 441-448.
- [46] Lai, S. M., Chen, W. C., & Chen, C. M. (2008). Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. *European polymer journal*, 44(11), 3535-3547.
- [47] Ansari, S., Neelanchery, M. M., & Ushus, D. (2013). Graphene/poly (styrene-b-isoprene-b-styrene) nanocomposite optical actuators. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6), 3902-3908.
- [48] Chang, Y. W., Shin, J. Y., & Ryu, S. H. (2004). Preparation and properties of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS)-clay hybrids. *Polymer international*, 53(8), 1047-1051.
- [49] Mengü, D., & Kumar, R. (2018). Development of EVA-SEBS based wax fuel for hybrid rocket applications. *Acta Astronautica*, 152, 325-334.
- [50] Mengual, A., Juárez, D., Balart, R., & Ferrándiz, S. J. P. M. (2017). PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends. *Procedia Manufacturing*, 13, 321-326.
- [51] Perrin, D., Léger, R., Otazaghine, B., & Ienny, P. (2017). Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers. *Journal of materials science*, 52, 7591-7604.
- [52] Jiang, L., Sabzi, M., & Zhang, J. (2024). Biodegradable and biobased polymers. *Applied plastics engineering handbook*, 133-165.
- [53] Liu, X., & Jia, G. (2018). Modern wound dressing using polymers/biopolymers. *J. Mater. Sci. Eng*, 7(454), 2169-0022.
- [54] Bliley, J. M., & Marra, K. G. (2015). Polymeric biomaterials as tissue scaffolds. In *Stem cell biology and tissue engineering in dental sciences* (pp. 149-161). Academic Press.
- [55] Tekay, E. (2021). Thermo-responsive shape memory behavior of poly (styrene-b-isoprene-b-styrene)/ethylene-1-octene copolymer thermoplastic elastomer blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(1), 428-438.
- [56] Yakacki, C. M., Shandas, R., Lanning, C., Rech, B., Eckstein, A., & Gall, K. (2007). Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications. *Biomaterials*, 28(14), 2255-2263.

- [57] M.F. Metzger, T.S. Wilson, D. Schumann, D.L. Matthews, D.J.J.B.M. Maitland, Mechanical properties of mechanical actuator for treating ischemic stroke, 4 (2002) 89-96.
- [58] Y. Li, M. Goswami, Y. Zhang, T. Liu, J. Zhang, M.R. Kessler, L. Wang, O.J.S.R. Rios, Combined light-and heat-induced shape memory behavior of anthracene-based epoxy elastomers, 10 (2020) 20214.
- [59] Wu, Z. L., Wang, Z. J., Keller, P., & Zheng, Q. (2016). Light responsive microstructured surfaces of liquid crystalline network with shape memory and tunable wetting behaviors. *Macromolecular rapid communications*, 37(4), 311-317.
- [60] Snyder, E. A., & Tong, T. H. (2005). Towards novel light-activated shape memory polymer: thermomechanical properties of photo-responsive polymers. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 872, J18-6.
- [61] Jin, B., Song, H., Jiang, R., Song, J., Zhao, Q., & Xie, T. (2018). Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo-and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot. *Science advances*, 4(1), eaao3865.
- [62] Tekay, E. (2023). Low-voltage triggered electroactive and heat-responsive thermoplastic elastomer/carbon nanotube polymer blend composites. *Materials Today Communications*, 35, 106443.
- [63] Liu, Y., Lv, H., Lan, X., Leng, J., & Du, S. (2009). Review of electro-active shape-memory polymer composite. *Composites Science and Technology*, 69(13), 2064-2068.
- [64] Deng, Z., Guo, Y., Zhao, X., Li, L., Dong, R., Guo, B., & Ma, P. X. (2016). Stretchable degradable and electroactive shape memory copolymers with tunable recovery temperature enhance myogenic differentiation. *Acta biomaterialia*, 46, 234-244.
- [65] Xiao, Y., Zhou, S., Wang, L., & Gong, T. (2010). Electro-active shape memory properties of poly (ϵ -caprolactone)/functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite. *ACS applied materials & interfaces*, 2(12), 3506-3514.
- [66] Orozco, F., Salvatore, A., Sakulmankongsuk, A., Gomes, D. R., Pei, Y., Araya-Hermosilla, E., ... & Bose, R. K. (2022). Electroactive performance and cost evaluation of carbon nanotubes and carbon black as conductive fillers in self-healing shape memory polymers and other composites. *Polymer*, 260, 125365.
- [67] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in polymer science*, 35(3), 357-401.
- [68] Wei, Y., Huang, R., Dong, P., Qi, X. D., & Fu, Q. (2018). Preparation of polylactide/poly (ether) urethane blends with excellent electro-actuated shape memory via incorporating carbon black and carbon nanotubes hybrids fillers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 36, 1175-1186.
- [69] Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515-6530.

- [70] GÜRARSLAN, A. (2018). İki Boyutlu Malzemelerin Tekstil Yüzeylerine Transferi. *Tekstil ve Mühendis*, 25(110), 96-102.
- [71] Harun, S. W. (Ed.). (2019). *Handbook of Graphene, Volume 7: Biomaterials*. John Wiley & Sons.
- [72] Nurunnabi, M., & McCarthy, J. (Eds.). (2019). *Biomedical applications of graphene and 2D nanomaterials*. Elsevier.
- [73] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [74] MOURAS, S., Hamm, A., Djurado, D., & Cousseins, J. C. (1987). Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *Revue de chimie minérale*, 24(5), 572-582.
- [75] Mayorov, A. S., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L. A., ... & Geim, A. K. (2011). Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano letters*, 11(6), 2396-2399.
- [76] Du, X., Skachko, I., Barker, A., & Andrei, E. Y. (2008). Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*, 3(8), 491-495.
- [77] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8), 569-581.
- [78] Zhou, J., Li, H., Tian, R., Dugnani, R., Lu, H., Chen, Y., ... & Liu, H. (2017). Fabricating fast triggered electro-active shape memory graphite/silver nanowires/epoxy resin composite from polymer template. *Scientific Reports*, 7(1), 5535.
- [79] Kausar, A., & Ur Rahman, A. (2016). Effect of graphene nanoplatelet addition on properties of thermo-responsive shape memory polyurethane-based nanocomposite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(4), 235-242.
- [80] Liu, T., Huang, R., Qi, X., Dong, P., & Fu, Q. (2017). Facile preparation of rapidly electro-active shape memory thermoplastic polyurethane/polylactide blends via phase morphology control and incorporation of conductive fillers. *Polymer*, 114, 28-35.
- [81] Kausar, A. (2016). Physical properties and shape memory behavior of thermoplastic polyurethane/poly (ethylene-alt-maleic anhydride) blends and graphene nanoplatelet composite. *Iranian Polymer Journal*, 25, 945-955.
- [82] Raja, M., Ryu, S. H., & Shanmugaraj, A. M. (2013). Thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (lactic acid)(PLA)/CNT nanocomposites. *European Polymer Journal*, 49(11), 3492-3500.
- [83] Sofla, R. L. M., Rezaei, M., Babaie, A., & Nasiri, M. (2019). Preparation of electroactive shape memory polyurethane/graphene nanocomposites and investigation of relationship between rheology, morphology and electrical properties. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107090.

- [84] Shao, L. N., Dai, J., Zhang, Z. X., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2015). Thermal and electroactive shape memory behaviors of poly (l-lactide)/thermoplastic polyurethane blend induced by carbon nanotubes. *RSC advances*, 5(123), 101455-101465.
- [85] Tekay, E., & Şen, S. (2023). Investigation of shape memory and mechanical properties of styrenic thermoplastic elastomer/PCL blends: Effect of blend composition. *Journal of Materials Research*, 38(23), 5065-5077.
- [86] Liu, Y., Zhang, F., Leng, J., Fu, K., Lu, X. L., Wang, L., ... & Chou, T. W. (2019). Remotely and sequentially controlled actuation of electroactivated carbon nanotube/shape memory polymer composites. *Advanced Materials Technologies*, 4(12), 1900600.
- [87] Cha, K. J., Lih, E., Choi, J., Joung, Y. K., Ahn, D. J., & Han, D. K. (2014). Shape-memory effect by specific biodegradable polymer blending for biomedical applications. *Macromolecular bioscience*, 14(5), 667-678.
- [88] Zhang, L., Jiao, H., Jiu, H., Chang, J., Zhang, S., & Zhao, Y. (2016). Thermal, mechanical and electrical properties of polyurethane/(3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized graphene/epoxy resin interpenetrating shape memory polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 286-295.
- [89] Wang, G. S., Wei, Z. Y., Sang, L., Chen, G. Y., Zhang, W. X., Dong, X. F., & Qi, M. (2013). Morphology, crystallization and mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanocomposites. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31(8), 1148-1160.
- [90] Wang, B., Li, Y., Weng, G., Jiang, Z., Chen, P., Wang, Z., & Gu, Q. (2014). Reduced graphene oxide enhances the crystallization and orientation of poly (ϵ -caprolactone). *Composites science and technology*, 96, 63-70.
- [91] Hofmann, D., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (2018). Thermoplastic SEBS elastomer nanocomposites reinforced with functionalized graphene dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(1), 1700324.
- [92] Wang, J., Jin, X., Zhang, X., Xia, L., Li, C., Wu, H., & Guo, S. (2018). Achieving high-performance poly (styrene-*b*-ethylene-*r*-anbutylene-*b*-styrene) nanocomposites with tannic acid functionalized graphene oxide. *Composites Science and Technology*, 158, 137-146.
- [93] Parameswaranpillai, J., Joseph, G., Shinu, K. P., Jose, S., Salim, N. V., & Hameed, N. (2015). Development of hybrid composites for automotive applications: Effect of addition of SEBS on the morphology, mechanical, viscoelastic, crystallization and thermal degradation properties of PP/PS-x GnP composites. *RSC Advances*, 5(33), 25634-25641.
- [94] Rath, T., & Li, Y. (2011). Nanocomposites based on polystyrene-*b*-poly (ethylene-*r*-butylene)-*b*-polystyrene and exfoliated graphite nanoplates: Effect of nanoplatelet loading on morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 1995-2002.

- [95] Wang, X., Gong, L. X., Tang, L. C., Peng, K., Pei, Y. B., Zhao, L., ... & Jiang, J. X. (2015). Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 69, 288-298.
- [96] Panahi-Sarmad, M., Goodarzi, V., Amirkiai, A., Noroozi, M., Abrisham, M., Dehghan, P., ... & Asefnejad, A. (2019). Programing polyurethane with systematic presence of graphene-oxide (GO) and reduced graphene-oxide (rGO) platelets for adjusting of heat-actuated shape memory properties. *European Polymer Journal*, 118, 619-632.
- [97] Zhang, Z. X., Wang, W. Y., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2016). Excellent electroactive shape memory performance of EVA/PCL/CNT blend composites with selectively localized CNTs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(40), 22793-22802.
- [98] Zhang, Z. X., Wang, W. Y., Yang, J. H., Zhang, N., Huang, T., & Wang, Y. (2016). Excellent electroactive shape memory performance of EVA/PCL/CNT blend composites with selectively localized CNTs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(40), 22793-22802.
- [99] Meng, Z. Y., Chen, L., Zhong, H. Y., Yang, R., Liu, X. F., & Wang, Y. Z. (2017). Effect of different dimensional carbon nanoparticles on the shape memory behavior of thermotropic liquid crystalline polymer. *Composites Science and Technology*, 138, 8-14.
- [100] Lee, H. F., & Yu, H. H. (2011). Study of electroactive shape memory polyurethane-carbon nanotube hybrids. *Soft Matter*, 7(8), 3801-3807.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2016 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümünden 2021 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Haziran 2022 yılından bu yana İstanbul Arel Üniversitesi Rektörlüğüne bağlı ArelPOTKAM’da Polimer Teknolojileri Uzmanı olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Salih ASKER, Doç. Dr. Emre TEKAY, ‘‘Isı Ve Elektrikle Tetiklenebilen Şekil Hafızalı SEBS-g-MA/PCL/Grafen Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu’’, 3. Uluslararası Malzeme Mühendisliği ve İleri İmalat Teknolojileri Kongresi (IMEAMTC'24).