



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

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

**ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİKLİ PARÇALI TERMOPLASTİK
POLİÜRETANLARIN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe YILMAZ

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi MEHMET ARİF KAYA

**YALOVA
TEMMUZ 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİKLİ PARÇALI TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARIN
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKÇE YILMAZ
195101010

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi MEHMET ARİF KAYA

YALOVA
TEMMUZ 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; 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 çalışmada 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.

Gökçe YILMAZ



ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan, tezin her aşamasında beni yönlendiren sayın danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA'ya ve yüksek lisans eğitimim boyunca tez dahili ve haricinde benden destek ve yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda ve çalışma hayatımda bana her zaman destek olan sevgili hocam Doç.Dr Alper KAŞGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yanımda oldukları ve tüm öğrenim hayatım boyunca maddi-manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemedikleri için sevgili annem ve babama ve her zaman yanımda olup bana güç veren sevgili eşim Mete YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No:2020/YL/0019) ve Unigrup ve Kempro Kimyasal Maddeler ve Dış Tic. A.Ş.'ye destekleri nedeniyle teşekkür ederim.

Temmuz – 2022

Gökçe YILMAZ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Poliüretanlar	2
1.1.1. Poliüretan yapısı ve eldesi	2
1.1.2. Poliüretanın özellikleri.....	3
1.1.3. Poliüretanın uygulama alanları	4
2. TEORİ	5
2.1. Şekil Hafıza Özelliği	5
2.1.1. Şekil hafızalı polimer yapısı	9
2.1.2. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin yapısal özellikleri	10
2.1.3. Sert- yumuşak segment.....	11
2.1.4. Faz ayırma	12
2.1.5. Şekil hafıza kriterleri	13
2.1.6. Şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonu	14
2.2. Şekil Hafızalı Poliüretanlar	16
2.2.1. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin uygulama alanları.....	18
3. DENEYSEL	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	21
3.2. Polimer Sentezi.....	23
3.2.1. Reaksiyon karışımının hazırlanması	23
3.2.2. Poliüretan sentezi.....	23
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri.....	26
3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):	26
3.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA):	26
3.3.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC):	26
3.3.4. Reolojik analizler:.....	27
3.3.4.1. Frekans tarama testleri:	27



3.3.5. Çekme testleri	27
3.3.6. Şekil hafıza özelliğinin belirlenmesi:	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Poliüretanların Molekül Ağırlığı Dağılımları	29
4.2. Poliüretanların Termal Karakterizasyonları/Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	30
4.3. Poliüretanların Dinamik Mekanik Analizi (DMA)	31
4.4. Poliüretanların mekanik analizleri/çekme testi	36
4.5. Reolojik Analizler	38
4.6. Şekil Hafıza Özelliklerinin Belirlenmesi	46
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

E	: Elastik modül
E'	: Depo modülü
E''	: Kayıp modül
$\sigma_{\max}$	: Max. gerilim
$\tan\delta$	: Faz farkı
ω	: Açısal frekans

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DMA	: Dinamik mekanik analiz
GPS	: Jel geçirgenlik kromatografisi
BD	: 1,4-bütandiol
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DBTDL	: Dibutiltin dilaurat
smTPU	: Şekil hafızalı termoplastik poliüretan
SME	: Shape memory effect
Rf	: Şekil kararlılığı
Rr	: Şekil hatırlama
Tgeçiş	: Geçiş sıcaklığı
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
Tm	: Erime sıcaklığı

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Poliollerin özellikleri	22
Tablo 3.2. MDI'nın özellikleri	22
Tablo 3.3. Sentezlenen Poliüretan İçerikleri	25
Tablo 4.1. GPC sonuçlarından elde edilen değerler.....	29
Tablo 4.2. Poliüretan filmlerin DSC verilerinden okunan Tg değerleri	30
Tablo 4.3. Çekme testinden elde edilen veriler.....	38
Tablo 4.4. F581 poliolü ile sentezlenen numunelerin ve ticari numunenin Cross model parametreleri.....	45
Tablo 4.5. F501 poliolü ile sentezlenen numunelerin Cross model parametreleri.....	45
Tablo 4.6. F531 poliolü ile sentezlenen numunelerin Cross model parametreleri.....	46
Tablo 4.7. Şekil geri kazanım testi sonuçları	48



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Poli(norbornen).....	1
Şekil 1.2. İzosiyanat ve poliole ait reaksiyon şeması.....	3
Şekil 1.3. Diizosiyanat ve poliol reaksiyonu.....	3
Şekil 1.4. Poliüretan uygulama alanları	4
Şekil 2.1. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları	6
Şekil 2.2. Termoplastik şekil hafıza özelliğine sahip polimerin şekil hatırlama diyagramı.....	6
Şekil 2.3. Şekil hafızalı polimerin şekil sabitlemesi ve geri kazanımını gösteren diyagram.....	7
Şekil 2.4. Bir SMP'nin termal uyarım ile şekil hafıza etkisi gösteren şeması.....	8
Şekil 2.5. Tek yönlü SME'nin molekül mekanizması	9
Şekil 2.6. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal şekil (b) geçici şekil (c) geri dönmüş şekil	10
Şekil 2.7. Şekil hafıza özelliğinin şematik gösterimi [17]	10
Şekil 2.8. Şekil hafıza testinde polimer yapısındaki değişimler	11
Şekil 2.9. Blok kopolimerlerin şematik gösterimi (sert ve yumuşak bölge) [20]	12
Şekil 2.10. TPU'nun mikro yapısındaki sert ve yumuşak segmentler arasındaki faz ayrımını gösteren şema [23].....	12
Şekil 2.11. Şekil hafıza prosesinin şematik olarak gösterimi [25].....	13
Şekil 2.12. Termomekanik döngü testinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.13. Üretan yapısı	17
Şekil 2.14. Poliüretan sentezi	17
Şekil 2.15. Poliüretan yapısındaki sert kısımlar arasındaki etkileşimler, (a) hidrojen bağları ve (b) dipol-dipol etkileşimleri	17
Şekil 2.16. Kataterler.....	19
Şekil 2.17. Elektrik akımına duyarlı şekil hafızalı kanatlar	19
Şekil 2.18. Stentler	20
Şekil 2.19. Şekil hafızalı poliüretanların ilaç salımı [32].....	20
Şekil 3.1. (a) Poliester poliol, (b) MDI, (c) BD, (d) DMF, (e) DBTDL'nin kimyasal yapıları	22
Şekil 3.2. Poliester poliol ile PU sentez reaksiyonu.....	24
Şekil 3.3. Poliüretan yapısında bulunan sert ve yumuşak segmentlerin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.4. Poliüretan sentezi için deney düzeneği	26



Şekil 3.5. Test aşamalarının diyagramı	28
Şekil 3.6. (a) Ölçümlerde kullanılan reometre sistemi, (b) reolojik ölçümlerin yapıldığı paralel plaka test geometrisi, (c) DMA, çekme ve şekil hafıza testinin yapıldığı test geometrisi.....	28
Şekil 3.7. Çekme- DMA testlerine ait örnek gösterim.....	28
Şekil 4.1. Sentezlenen smTPU filmlerin DSC eğrileri.....	31
Şekil 4.2. Sentezlenen smTPU filmlerin depo modülleri (E')	32
Şekil 4.3. Sentezlenen smTPU filmlerin kayıp modülleri (E'').....	33
Şekil 4.4. smTPU filmlerin çekme testi grafikleri	37
Şekil 4.5. smTPU filmlerin $G'-\omega$ eğrileri.....	39
Şekil 4.6. smTPU filmlerin $G''-\omega$ eğrileri	41
Şekil 4.7. $\tan\delta-\omega$ eğriler	42
Şekil 4.8. F581,501,531 poliölü ile sentezlenen numunelerin viskozite-kayma hızı eğrileri	44
Şekil 4.9. Şekil hafıza testinde numunenin test öncesi ve test esnasındaki görüntüsü.....	49
Şekil 4.10. Şekil hafıza testinde sentezlenen bir numunenin değişimine ait görüntüler	49



ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİKLİ PARÇALI TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARIN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son dönemde hayatımızda olan bir malzeme grubu, bazı kimyasal-fiziksel özelliklerin değiştirilmesiyle belirli uyarana karşı uygun bir şekilde yanıt verme niteliğine sahiptirler. Teknik anlamda uyarıcıya tepki gösteren malzemeler (Stimulus Responsive Materials, SRM) olarak isimlendirilen bu malzemeler, üzerinde etki gösteren uyarın çeşitlerine göre stres veya basınç-mekanik duyarlı, ısı-ısıya duyarlı, elektrik akımı veya voltaj duyarlı ve bir de manyetik alana duyarlı gibi çeşitli olarak sınıflandırılabilirler [1-4].

Bu tez çalışmasında poliestere polioller, metilen difenil diizosiyanat (MDI), katalizör olarak Dibutiltin dilaurat (DBTDL) ve çözücü olarak da N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılarak şekil hafızalı termoplastik poliüretan filmler sentezlenmiştir. Zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BD) kullanılmıştır. Polimerler, farklı NCO: OH ve polioller: zincir uzatıcı oranlarında ve üç farklı polioller kullanılarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen filmlerin karakterizasyonlarında molekül ağırlığı (M_w , M_n) değerleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile, termal karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak incelendi. Ayrıca hazırlanan örneklerin viskoelastik-mekanik davranışlarının incelenmesi amacıyla dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi, reolojik özelliklerinin belirlenmesi için ise dinamik rotasyonel reometre yöntemi kullanıldı. Şekil hafıza özelliği rotasyonel reometre kullanılarak şekil hafıza testi prosedürü yazılarak incelenmiştir. Test sonunda numuneler belirlenen sıcaklıklarda etüve konularak geri kazanım oranları hesaplanmıştır. Şekil hafıza özelliği; yapıdaki yumuşak ve sert kısımların oranına ve yine yapıdaki yumuşak kısmın zincir uzunluğuna göre değişiklik göstermektedir. Ayrıca kullanılan zincir uzatıcı cinsi ve miktarı da yine şekil hafıza performansı üzerinde etkili parametrelerdendir.

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı polimerler SMP, Termoplastik poliüretan, Isıya duyarlı



SYNTHESIS and CHARACTERIZATIONS of SEGMENTED THERMOPLASTIC POLYURETHANES with SHAPE MEMORY BEHAVIOURS

ABSTRACT

A group of materials that have been in our lives in recent years have the ability to respond appropriately to a certain stimulus by changing certain chemical physical properties. These materials, technically called stimulus-reacting materials (Stimulus Responsive Materials, SRM), are stimulus-acting materials. They can be classified as stress and/or pressure-mechanical sensitive, heat-temperature sensitive, electric current or voltage sensitive and magnetic field sensitive according to their types [1-4].

In this thesis, shape memory thermoplastic polyurethane films were synthesized by using polyester polyols, methylene diphenyl diisocyanate (MDI), Dibutyltin dilaurate (DBTDL) as catalyst and N,N-Dimethylformamide (DMF) as solvent. 1,4-butanediol (BD) was used as a chain extender. Polymers were synthesized using three different polyols at different NCO:OH and polyol:chain extender ratios.

The molecular weight (M_w , M_n) values of the synthesized films were examined by gel permeation chromatography (GPC), thermal characterization was examined using differential scanning calorimetry (DSC). Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to determine the viscoelastic behavior of polymers. The rheological properties of the polymers were investigated using a dynamic rotational rheometer. Shape memory properties of polyurethanes were also investigated by using a rotational rheometer custom the shape memory test procedure. At the end of the test, the recovery rates were calculated by placing the samples in an oven at determined temperatures. Shape memory feature; It varies according to the ratio of soft and hard regions in the structure and the chain length of the soft region in the structure. In addition, the type and amount of chain extender used are also effective parameters on shape memory performance.

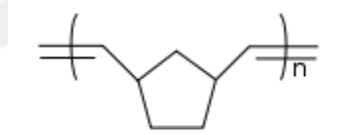
Keywords: Shape memory polymers SMP, Thermoplastic polyurethane, Thermal responsive



1. GİRİŞ

Polimerlerin çevresel uyarıcılara tepki verip, renk, şekil gibi bazı özelliklerinin değişiklik gösterebilmesi teknolojik ve bilimsel yönden oldukça önemlidir. Şekil hafıza özelliğine sahip materyaller, bu kalıcı şekillerini hafızasında koruyup geçici olan şekillerinden ı ışık, ısı, manyetik alan vb. gibi çevresel uyaranların etkisiyle orijinal şekillerine dönebilmektedirler [5].

Şekil hafıza özellikli polimer ifadesi, Fransız CDF-Chimie firması ile (1984) rapor edilmiş olan poli(norbornen)de kullanılmıştır. Ardından farklı bir firma olan Nippon Zeon ile Norsorex ticari adıyla piyasada satılmasına başlandığı bilinmektedir. Fakat yetersiz molekül ağırlığına ve geçiş sıcaklığı aralığının dar (35-40°C) olmasından dolayı pek fazla uygulama alanına sahip olamamıştır [6]. Başka yıllarda ki çalışmalarda, poli(izopren-bütadien-stiren), polistiren ve poliüretanın da şekil hafıza özelliğine sahip oldukları bulunmuştur, fakat yüksek geçiş sıcaklığına sahip olmaları ve şekillendirilme zorluklarından dolayı pratikte uygulamaya konulamamışlardır [7, 8].



Şekil 1.1. Poli(norbornen)

Şekil hafızalı poliüretanların 1988 yılında, Mitsubishi H. Industry tarafından keşfedilmesinden sonra araştırmalar hızlı bir şekilde geliştirilmiştir. Geçiş sıcaklıklarının geniş aralığa sahip olması, şekillendirilebilirliğinin kolay oluşu ile iyi mekanik özellikleri ve biyouyumlu oluşunun sayesinde diğer şekil hafızalı polimerlere göre avantaj sağlamaktadır [7].

Bu özellikleri sayesinde, poliüretanlar çeşitli kullanım alanına sahiptir. Bu alanlardan bazıları medikal alanda stentler, kan filtreleri, kalp kapakçıkları, yapay kalp odaları, sonda, kalp destek cihazları, yara örtü malzemeleri örnek verilebilir [9]. Bunların dışında poliüretanlar, yapı- inşaat, nakliye, ambalaj, mobilya vb. birçok sektörde de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada poliester polioller, metilen difenil diizosiyanat (MDI) kullanılarak, katalizör olarak Dibutyltin dilaurat (DBTDL) ve çözücü olarak da N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılarak şekil hafızalı termoplastik poliüretan filmler sentezlenmiştir. Zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BD) kullanılmıştır. Polimerler, farklı NCO: OH ve poliöl: zincir uzatıcı oranlarında ve üç farklı poliöl kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonlarında molekül ağırlığı (M_w , M_n) değerleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak incelendi ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) belirlenmiştir. Polimerlerin viskoelastik özelliklerine bakılması amacıyla dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılmıştır. Polimerlerin reolojik özellikleri ise dinamik rotasyonel reometre kullanılarak incelenmiştir. Poliüretanların şekil hafıza özelliği yine rotasyonel reometre kullanılarak şekil hafıza testi prosedürü yazılarak incelenmiştir. Test sonunda numuneler belirlenen sıcaklıklarda etüve konularak geri kazanım oranları hesaplanmıştır. Şekil hafıza özelliği; yapıdaki yumuşak ve sert bölge oranına ve yine yapıdaki yumuşak bölgenin zincir uzunluğuna göre değişiklik göstermektedir. Ayrıca kullanılan zincir uzatıcı cinsi ve miktarı da yine şekil hafıza performansı üzerinde etkili parametrelerdendir.

1.1. Poliüretanlar

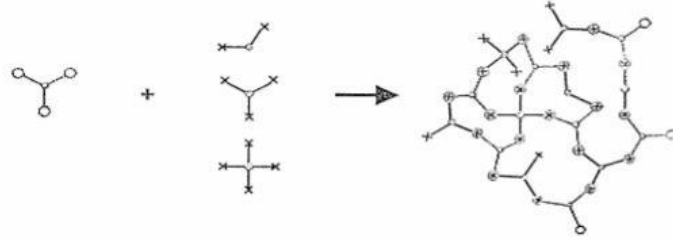
1.1.1. Poliüretan yapısı ve eldesi

Poliüretanlar karbamat bağlarıyla birleştirilen zincirlerden oluşan polimerlerdir. Esnek-esnek olmayan köpükler, yüksek performanslı yapıştırıcılar ve dayanıklı elastomerler, contalar, sentetik elyaflar, halılarda taban kısımlarının yapılışında kullanılabilirler. Esnek olan poliüretanlar, ayrıca poliüretan sünger olarak bilinmekte ve mobilya sektöründe yatak koltuk gibi konfor istenilen alanlarda kullanılmaktadır. Esnek olmayanlar ise genelde izolasyon amacı ile kullanılmaktadır. Poliüretanlar, üretan yapısına sahip ($-NH-CO-$) polimerlerdendir.

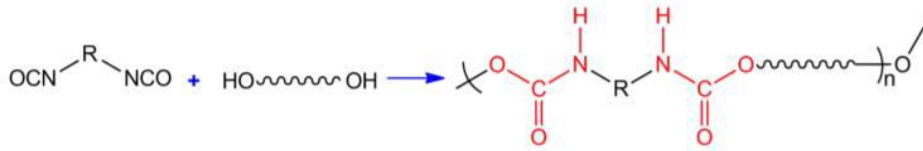
Poliüretanlar diizosiyanatların dioller ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Reaksiyon ortamında su mevcutsa izosiyanatın bir kısmı diol ile polimerleşir, bir kısmı ise suyla gaz çıkış reaksiyonu verir ve gözenekli yapıda poliüretan oluşturur. Reaksiyonun (24-72 saat) sonunda sağlam yapıda bir polimer elde edilmiş olur. Sonraki zamanlarda dioller yerini çok daha büyük molekül ağırlığına sahip polieter

veya ester yapıdaki poliollere bırakmıştır. Böyle oluşan poliüretanlar çok daha dayanıklı ve oldukça esnek bir yapı oluşturmaktadır [10].

Reaksiyona giren diizsiyonatlarla $R(NCO)_2$, poliolün $[R(OH)_3]$ reaksiyon şeması Şekil.1.2 ve Şekil.1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.2. İzosiyanat ve poliole ait reaksiyon şeması



Şekil 1.3. Diizosiyanat ve poliol reaksiyonu

1.1.2. Poliüretanın özellikleri

Poliüretanın Yoğunluğu: kg/m^3 ya da gr/dm^3 cinsinden ölçülebilen birim hacime düşen ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Esnek olan poliüretanın en temel özelliklerindendir ve dayanıklılık, direnç gibi kabiliyetlerini etkilemektedir. Yüksek yoğunluğa sahip malzemeler, kendi özelliklerini çok daha fazla süre koruyabilmektedir.

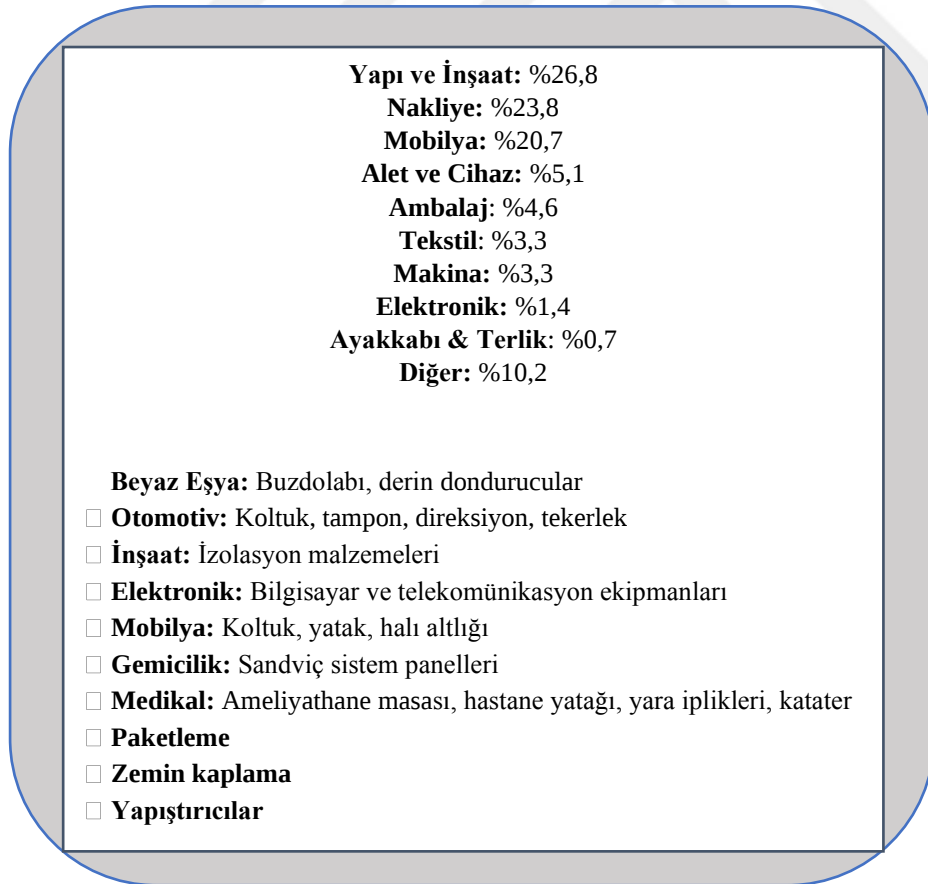
Poliüretanın Sertliği: Sertlik ve destekleme, sünger konforunu etkilemektedir. Süngerin sert ya da yumuşak yapıda oluşu yoğunlukla doğrudan ilişkili değildir. Genellikle, yüksek yoğunluğa sahip süngerlerin diğerlerinden sert oldukları düşünülür. Fakat sertlik, yoğunluktan bağımsızdır.

Poliüretanın Yorulması: Yorulma testi ile sünger ne derecede dayanıklı olduğuna bakılabilir. Testte genelde numuneye belirli kg 'da bir kuvvet yaklaşık 80.000 kez uygulanarak numune sıkıştırılmak suretiyle ezilir. Testten önce numunenin sertlik değerinin ölçülmesi gerekir. Test bitiminden 1,5 saat sonra numune sertliği yine

ölçülmektedir. Ardından 6 saat sonra tekrar ölçüm alınır. Bu değer ile test öncesinde ölçülmüş olan değerler arasındaki fark, başta kaydedilen değerine bölünür ve % oranla sertlik kaybı değeri belirlenir.

Poliüretan Yanmazlığı: Poliüretanlar yapılarındaki izosiyanat- poliöl özelliklerine bağlı şekilde yanma ve yanmanın ilerlemesiyle ortama duman, sıcaklık ve ısı, zehirli gaz ve korozyona neden olan bazı bileşimler çıkarabilir. Böyle türdeki sorunlar poliüretanların yanma dirençlerinin arttırılmasıyla azaltılabilir. Bu amaçla poliüretanlara katkı malzemeleri eklenebilir. Bu malzemelerden en yaygın olarak alev geciktirici malzemeler ilave edilmesidir. Alev geciktiriciler yanmaya karşı güvenilirlik sağlarken, malzemeleri darbelere karşı direnç, çekme-eğme mukavemeti, UV ışınlarına karşı direnç gibi özellikleri açısından iyileşme sağlarlar. Bu gibi avantajları sayesinde de gün geçtikçe kullanımları önem kazanmaktadır [11].

1.1.3. Poliüretanın uygulama alanları



Şekil 1.4. Poliüretan uygulama alanları

Poliüretanlar güvenli ve ekonomik olmalarıyla beraber, günlük yaşantıda çok daha fazla koruma ve konfor sağlayabilen maddelerdir.

Ayrıca poliüretanların, yalıtım özelliklerinin iyi olması sayesinde buzdolapları gibi malzemelerde ekstra enerji ihtiyacının azaltılmasından, soğurma özelliklerinin iyi oluşu sebebiyle de çarpışma esnasında insanların korunmasına yardımcı olduğundan otomobillerde kullanımlarının faydası olduğunu söyleyebiliriz [11].

2. TEORİ

2.1. Şekil Hafıza Özelliği

Polimerlerin hareketleri, şekil değiştirme ve şekil hafıza kapasitesi olmak üzere bu türlerde olabilmektedir. Polimerlerin bahsedilen özellikleri gösterebilmeleri, yapılarında dış uyarıcılara karşı duyarlı bölgelere sahip olmalarıyla ilişkilendirilir. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin birçoğu iki yönlü (çift) şekilde şekil değiştirebilme yeteneğine sahiptirler. Bu polimerler, orijinal hallerinden geçici hallerine deforme edilir ve ardından dış uyaran gelinceye dek bu sahip oldukları şekillerini korurlar. Günümüze gelinceye kadar ki çalışmalarda ışık ve ısı ile aktif olabilen polimerlerin var olduğu açıklanmıştır. Kızılötesi ışın, manyetik alan ve elektrik akımı gibi farklı uyaranlarla bu aktivasyon yapılabilir. Şekil hafıza özelliğinin tersine, şekil değiştirebilme özelliğinde uyarıdan sonra, materyal gitgide büzülüp bükülebilir. Uyaran kaldırıldıktan sonra ise, orijinal şekline geri dönebilmektedir [12-14].

Şekil hafıza özelliği taşıyan malzemeler, seramik ve polimer esaslı olabilirler. Şekil hafıza özelliği, 1941 yılında L.B. Vernon tarafından metakrilat monomeriyle hazırlanmış olan polimer için aldığı patent sayesinde ilk kez bilinmiştir [15]. Daha sonra Chang ve Reed tarafından alaşımların da şekil hafıza özelliği gösterdikleri geliştirdikleri altın ve kadmiyum içeren alaşımla 1951 yılında belirlendiği bilinmektedir [16].

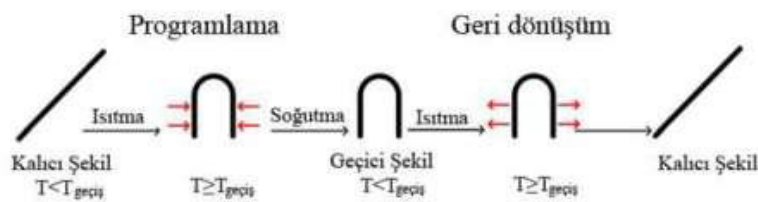
Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin şekil hafıza özellikleri, yapılarında mevcut olan iki ayrı segmentten kaynaklanmaktadır. Bunlardan biri, kalıcı olan şeklin hatırlanmasını sağlayacak sabit olan noktalardır, diğeri ise geçici şeklin sabitlenerek kalmasını sağlayacak moleküler değişim noktalarıdır. Kolay işlenebilirlikleri, maliyetlerinin düşük oluşu, biyouyumlulukları ve iyi elastik özelliklere sahip

olmaları, şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza özellikli alaşımlara göre, artı özelliklerindendir [13, 17].

Genel hatlarıyla şekil hafıza özelliği maddenin sadece bir özelliğinden değil; morfolojisi, yapısı, şekil hafıza testi esnasında uygulanmış olan programlamanın koşulları gibi özelliklerinin bir araya gelmesinden meydana gelmektedir. Şekil hafıza testi Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, programlama ve geri dönüşüm şeklinde iki aşamadan oluşur. Burada; malzeme önce belirlenen kalıcı şeklindedir.

$T_{geçiş}$; yapıda segmentel hareketlerin başladığı sıcaklık olarak tanımlanabilir. Bu sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılan malzeme kuvvet uygulanmış iken bir deformasyona uğratarak geçici olan şekil kazandırılır ve geçici olan bu şeklin sabitlenebilmesi için $T_{geçiş}$ ’ in altında bir sıcaklığa soğutulur ve belirli süre uygulanan kuvvet sabitlenerek tutulur.

Programlama şeklinde adlandırılmış bu aşama, malzemenin şekil hafıza özelliklerine doğrudan etki eder. Programlama aşaması; numunenin önce ısıtılıp ardından bir kuvvetle deforme edilmesinin ardından soğutulmasıyla olmaktadır. Programlamadan sonra geçici şekline sahip malzeme, $T_{geçiş}$ sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır ve şekil hatırlama özelliğinin tetiklenmesi sağlanır, böylece malzeme kalıcı şekle geri dönmüş olur[18]. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerde, geçiş sıcaklığı malzemenin erime sıcaklığı (T_m) veya camı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak seçilir [17].

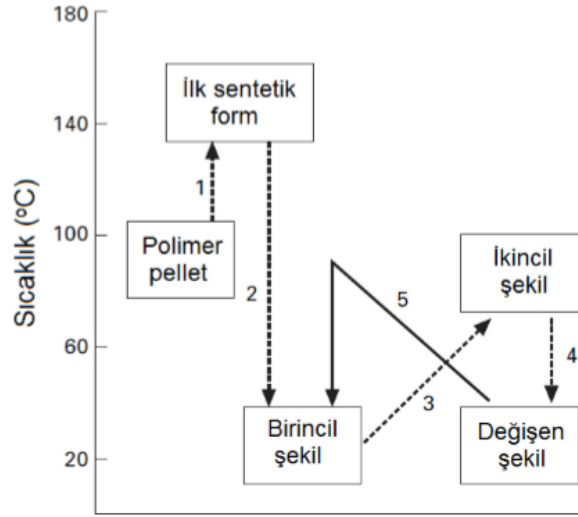


Şekil 2.1. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları [5]



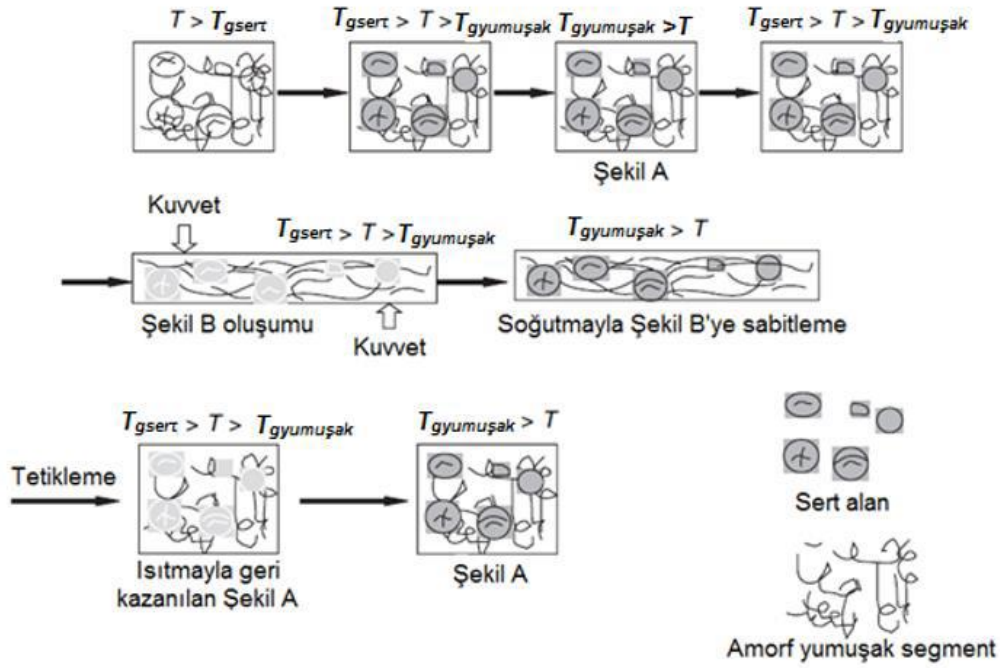
Şekil 2.2. Termoplastik şekil hafıza özelliğine sahip polimerin şekil hatırlama diyagramı [5]

Şekil 2.2’de Kelch ve Lendlein’in üretmiş olduğu şekil hafıza özellikli termoplastik polimer numunesine ait, şekil hatırlama diyagramı gösterilmiştir. Numunenin kalıcı şekli spiral formdan, çubuk forma deforme edilmesinin ardından 60°C’de sıcak hava yardımıyla ısıtılır. Şekil 2.2’de numunenin ısıtılması sırasında ilk 10 sn’deki değişim (sağdan sola) gösterilmektedir [19].



Şekil 2.3. Şekil hafızalı polimerin şekil sabitlemesi ve geri kazanımını gösteren diyagram [20]

Şekil hafızalı polimere örnek olan kopolimer için, programlanan geçici şekil (Şekil B) ve kalıcı şekline (Şekil A) dönüşümünün mekanizması Şekil 2.4’te gösterilmiştir. SMP’nin önceden belirlenen Şekil A’ya, polimerin sert segmentinin sahip olduğu camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g\text{ sert}}$) üzerine çıkılan bir sıcaklık ve güç uygulanması ile ulaşılır. Devamında soğutma prosesiyle beraber SMP’nin şekli kristalizasyonun ardından Şekil A olduğu varsayılabilir. Polimer, anahtar segmentlerin $T_{g\text{ geçiş}}$ sıcaklığından yüksek sıcaklığa ulaşınca dek böyle kalır. Bu adımda segmentler esnek haldedir. Geçici bir deformasyona uğramış olan şekil $T_{g\text{ geçiş}}$ sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulup sabitlenebilir. Numune yine yumuşak segmentin T_g ’si üstüne ısıtılırsa ($T > T_{g\text{ yumuşak}}$) kalıcı olan Şekil A geri kazanılmış olur [21].

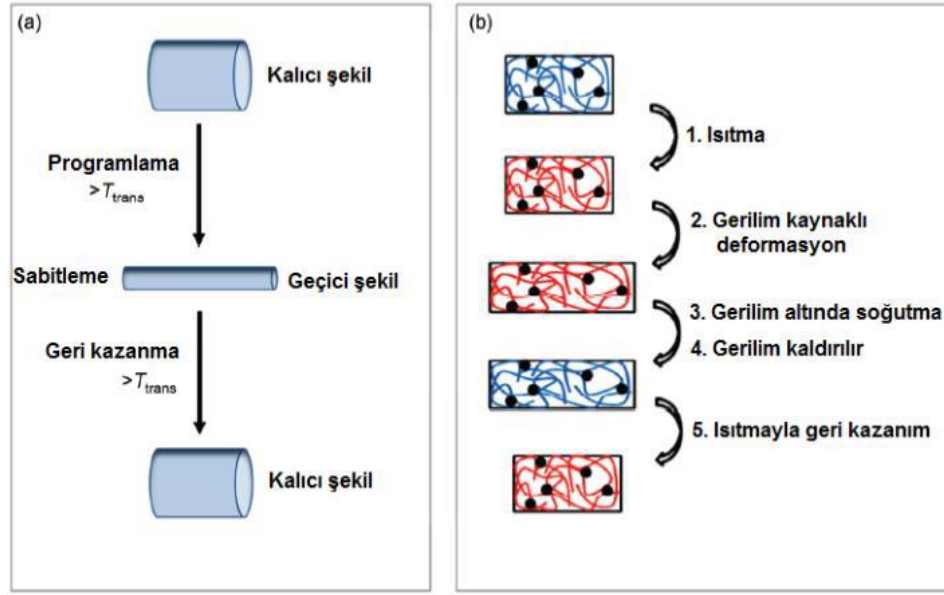


Şekil 2.4. Bir SMP'nin termal uyarım ile şekil hafıza etkisi gösteren şeması

Şekil hafıza etkisi üzerinde; SMP'nin kompozisyonu, sert-yumuşak segmentin zincir uzunluk dağılımları ile yapısı, molekül ağırlığı-dağılımı gibi çeşitli özelliklerin etkisi bulunmaktadır [21].

Şekil 2.5'te termal uyarımlı olan şekil hafıza etkisinin (SME) mekanizması gösterilmektedir. Rastgele kıvrımlı bir formda olan polimerin zincir yapısı, numunenin kalıcı şeklidir.

Bu zincirler geçiş sıcaklığının ($T_{geçiş}$) üstünde ısıtıldığı zaman zincirlerin hareketliliği aktive olur ve böylelikle kolay şekilde geçici olan haline deforme olabilir. Polimerin deformasyona uğrayan şeklini sabitleme amacıyla SMP belirli yük altında $T_{geçiş}$ altında bir sıcaklığa soğutulur ardından uygulanan yük kaldırılır, fakat polimer uygulanmış olan deformasyona karşı koymak için yeterli enerjide değildir. SMP'nin $T_{geçiş}$ üstünde bir sıcaklığa yine ısıtılması ile moleküler hareketlilik yeniden aktifleşir ve rastgele kıvrımlı forma dönmesine olanak sağlanır [22].

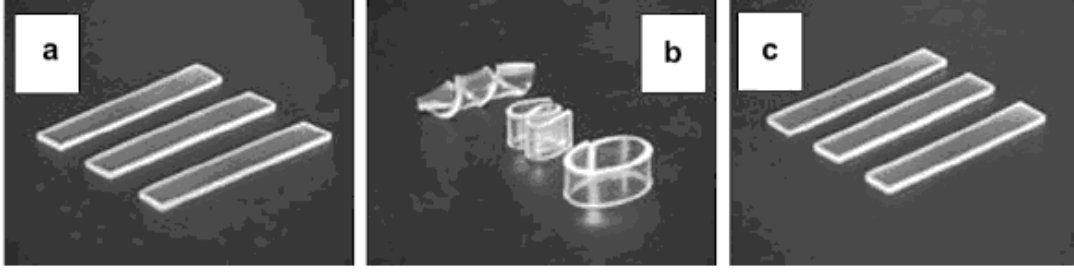


Şekil 2.5. Tek yönlü SME'nin moleköl mekanizması [20]

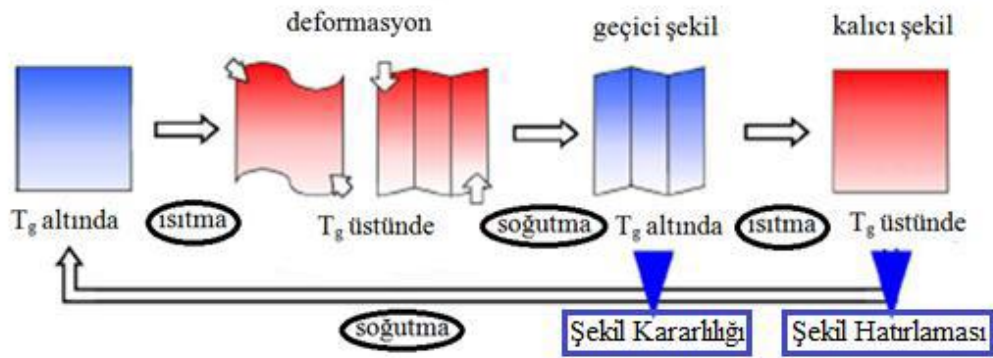
2.1.1. Şekil hafızalı polimer yapısı

Farklı çevresel koşullarda şekil değiştirerek kendi özgün formuna dönebilen SMP'lerin, bu gibi niteliklerini sağlayabilen moleköl yapılarıyla alakalı bazı parametreler vardır.

Şekil hafıza etkisi, sadece polimerin belirli malzeme özelliğine bağılı değildir; yapısı ve morfolojisiyle de alakalıdır. Yapıdaki sert olan faz genellikle yarı-kristalin formdadır ya da çapraz bağılıdır ve yapıya sertlik kazandırarak malzemeyi güçlendirir. Polimerin termoelastik davranışından sorumlu yumuşak segment genelde T_g sıcaklığında amorf ya da T_m sıcaklığında yarı kristalin haldedir. $T_{geçiş}$ üstünde ise, zincirler esnek haldedir, fakat $T_{geçiş}$ altındaki sıcaklıklarda esneklik göreceli olarak daha kısıtlıdır. Eğer geçici şekle sabitlemek için geçiş sıcaklığı erime noktası olarak belirlendiyse, $T_{geçiş}$ üstündeki sıcaklıklarda gerilme uygulanmış malzemenin soğutulması ile segmentin kristalizasyonu başlatılabilir [21].



Şekil 2.6. Şekil hafıza özelliğinin aşamaları: (a) orijinal şekil (b) geçici şekil (c) geri dönmüş şekil [20]



Şekil 2.7. Şekil hafıza özelliğinin şematik gösterimi [17]

2.1.2. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin yapısal özellikleri

Polimerlerin bu özelliği göstermeleri genel hatlarıyla, iki şeye bağlandığı söylenebilir; İlki polimerin yapısında, sabit noktalarda çapraz bağlanmanın olduğu ve sabit noktaları birbirlerine bağlayıp şekli kazanmasına yarayan ağ yapısından oluşmasıdır. Diğeri ise, geçici olan şeklinin sabit kalabilmesi amacıyla, yapıdaki segmentler arasında çapraz bağlanmaların olmasının gerekliliğidir [12, 23].

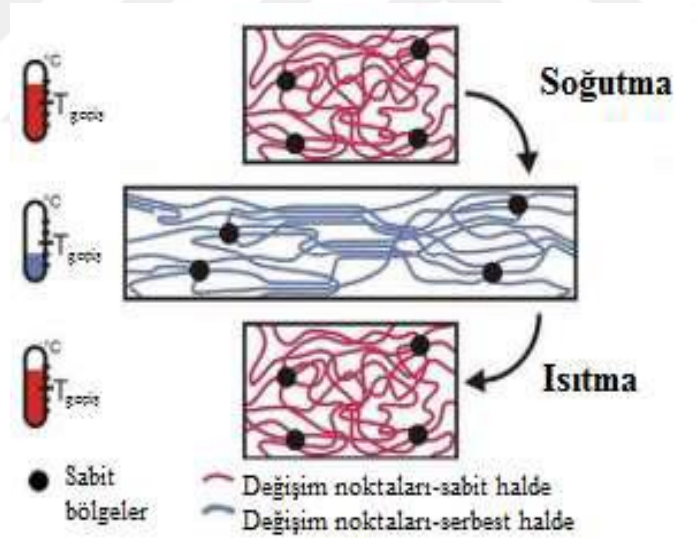
Şekil hafıza özelliğine sahip polimerler, sert ve yumuşak kısım şeklinde adlandırılabilen yapıların birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Polioller yapıda yumuşak kısımları oluştururlar ve uzun zincirli yapıya sahiptirler. Sert kısımları ise çapraz bağlayıcılar gibi kısa zincirli moleküllerden oluşturmaktadır.

Yapıdaki sert kısımlar sabit faz şeklinde davranır ve kalıcı şeklin hafızada hatırlanmasını sağlar, yumuşak kısımlar ise, şekil kararlılığı özelliğini gösterir. Yapıdaki sert kısımların geçiş sıcaklıkları, yumuşak kısımlarinkine kıyasla oldukça yüksektir.

Şekil hafıza performansı esnasında geçiş sıcaklığı, yapıdaki yumuşak segmentlerin erime sıcaklığı baz alınarak karar verilir ve polimerler seçilen sıcaklığın üstünde bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman, yumuşak kısımlarda bulunan kristal bölgeler eriyerek yapının esnek ve serbest olmasını sağlar. Burada dıştan uygulanmış olan kuvvet etkisinde, yapıdaki elastikiyet yardımıyla kolay bir şekilde deforme olur ve polimer geçici olan şeklini almış olur. Diğerine oranla çok daha yüksek geçiş sıcaklığında olan sert kısımlar bu sıcaklık seviyelerinde eriyemez ve yapıyı bir arada tutarak numunenin şekil kararlılığı performansı etkilenmiş olur.

Polimer, T_g altında bir sıcaklığa soğutulduğu zaman ise, yumuşak kısımlarda yer alan kristal bölgeler eski formuna dönerler ve böylece geçici şekillerini almış olur. En son malzeme yine geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılır ise, kalıcı olan şekle geri dönmüş olur [12].

Şekil 2.8’de şekil hafıza testi esnasında sıcaklık ile aktif edilen polimer yapısındaki değişimlerin şeması gösterilmiştir [14].

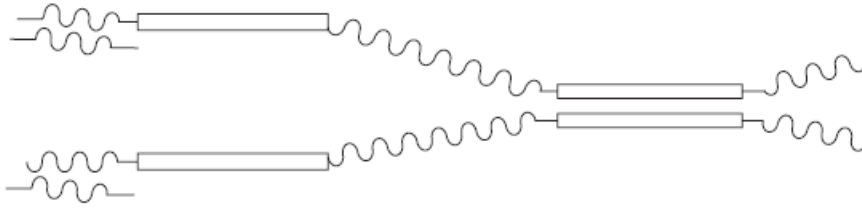


Şekil 2.8. Şekil hafıza testinde polimer yapısındaki değişimler [5]

2.1.3. Sert- yumuşak segment

Elastomer yapıdaki malzemeler, bazı uygulamalar için gerekli sıcaklıklarda deformasyona uğramış olduğu şekilde kalabilir ise, şekil hafıza özellikli malzeme olduğu söylenebilmektedir. Eğer sıcaklık, geri dönüşü tetiklemek için tasarlanmış ise, yapıdaki bazı segmentlerin esnekliği sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır. Geçiş

sıcaklığı $T_{ge\ddot{c}i\ddot{s}}$ üzerindeki sıcaklıklarda, segmentler esnektir, ama $T_{ge\ddot{c}i\ddot{s}}$ altında zincirlerin esnekliği göreceli olarak sınırlı denebilir [21].

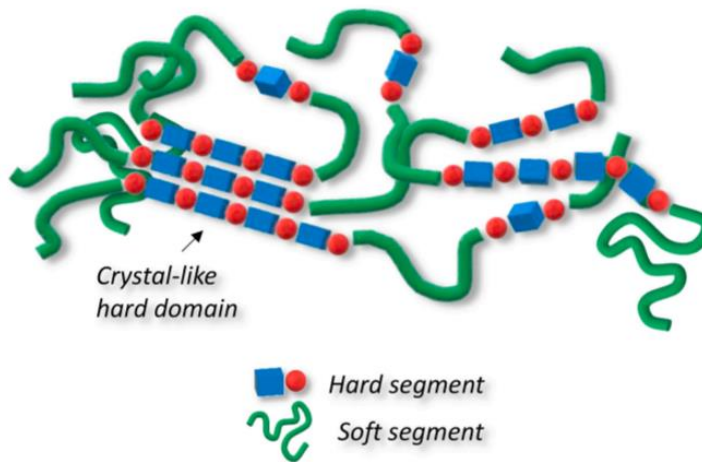


Şekil 2.9. Blok kopolimerlerin şematik gösterimi (sert ve yumuşak bölge) [21]

2.1.4. Faz ayırma

Termal özellikler bakımından, sert ve yumuşak segmentler arası uyumsuzluk, segmentlerin T_g 'lerinin farklılığıyla ilişkilendirilebilir. DMA verilerinden elde edilen sonuçlara göre, sert segmentin T_g 'si üzerinde, yumuşak segmentin belirli oranda etkiye sahip olduğu söylenebilir. Fakat, yapıda sert segmentin içerik olarak miktarının artması sonucuyla bu iki segmentin faz ayrımını bastırır ve aralarındaki uyumluluğun artmasına sebep olur, bu da T_m 'de ve depo modülünde artışa sebep olur.

Yumuşak segmentin kristalleşmesi, kopolimerlerin faz ayırma derecesiyle alakalı olabilir. Ayırma derecesi Raman Spektroskopisi kullanılarak tespit edilebilmektedir [21].



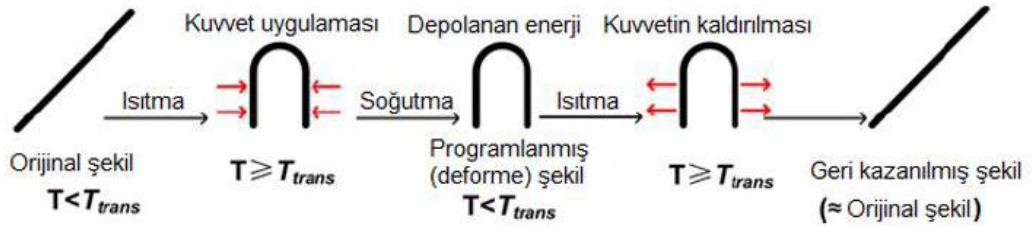
Şekil 2.10. TPU'nun mikro yapısındaki sert ve yumuşak segmentler arasındaki faz ayrımını gösteren şema [24]

2.1.5. Şekil hafıza kriterleri

Şekil hafıza özelliğine sahip polimerler (SMP) genel olarak tek yönlü şekilde şekil hafıza etkinliğine sahiptir. Tek yönlü şekilde şekil hafıza etkisine sahip olan polimerler belirli uyarılarla beraber dış bir etkenin etkisiyle deforme olurlar ve geçici şekle sabitlenebilmektedirler [25].

Şekil hafıza etkisine bakıldığında, bu davranış yalnızca yapı-morfolojiye değil, bir de uygulanmış olan prosesin uygulanma yöntemine bağlıdır denebilir.

Şekil 2.11'de şekil hafıza etkisinin genel hatlarıyla şeması verilmiştir. Yapıdaki geçici olan şekil, proses sonrası sabitlenir ve daha sonra herhangi bir dış etkenin örneğin sıcaklık etkisiyle geçici şeklinden geri kazanılabilir [21].



Şekil 2.11. Şekil hafıza prosesinin şematik olarak gösterimi [26]

Şekil hafızalı poliüretanın sabitliğinin fonksiyonu için yumuşak olan segment; $T_{geçiş}$ 'teki değişimi ve kalıcı olmayan deformasyonun sabitliğini baskılayan bir anahtarlamaya benzer şekilde davranır ve geçici olan şeklin sabitlenmesini sağlar [21]. SMP'lerin hazırlanabilmelerinde gerekli koşullar, literatür taramalarında şöyle özetlenebilir:

- Faz ayrımı için sert-yumuşak segmentlerin ayrımı yeteri kadar olmalı, çünkü faz ayrımının yüksek oluşu çok daha yüksek şekil hafıza etkisi sağlamaktadır.
- Polimer içinde ağ yapısı olarak hareket edebilmesi için yapıdaki sert segmentin içerik anlamında yeterli olması gerekir.
- Kristalin yapıda olan polimerlerde, polioller yeterli oranda molekül ağırlığına ulaşmalıdır ve düzgün moleküler zincire sahip olmalıdır. Bu yüzden de yumuşak segment yeterli kristalitlere sahip olması gerekmektedir.
- Sentezlenen polimerin molekül ağırlığı, yeterli yüksekliğe ulaşması gerekir.

Yukarıda belirtilen koşullara göre hazırlanan numune yeterli oranda faz ayrımına, yüksek mekanik özelliklere, yeterli modüle ve yine yüksek oranda şekil hafıza etkisine sahip olacağı beklenir.

Poliüretanlar, genelde ön-polimerizasyon yapılarak hazırlanmaktadır. Burada, yapıdaki sert segmentler düzenli bir boyutsal dağılım sergiler. Segmentsel düzenlemeler ve segmentin faz ayrımlı olan yapısı, malzemenin son nihai özellikleri üzerinde önemli derecede etkilidir.

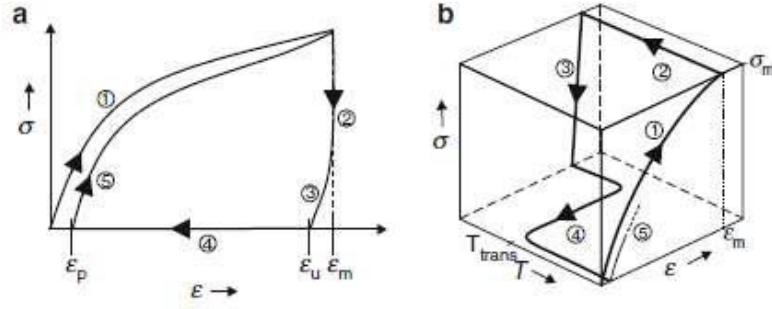
Poliüretanlarla alakalı oldukça çalışmalar yapılmasına karşın ön polimerizasyon ve numunenin özellikleri arasındaki bağlantı araştırılması süren bir konudur. Sanchez-Adsuar vd. (2001)'nin çalışmasında ön polimerizasyonda elde edilen polimer özellikleri son poliüretanın birtakım özelliklerini etkilemektedir. Polimerizasyonda zincir uzatıcının katıldığı aşama, sert segment miktarının oldukça fazla olduğu durumda, poliüretanın yapı ve diğer birçok özelliğini belirlediği söylenebilir [21, 27].

2.1.6. Şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonu

Termal işlemlerle aktif edilebilen polimerlerde, şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonunda yaygın olarak 3 farklı yöntem mevcuttur. İlk olarak; termomekanik döngü testidir ve bu test ısıtma hazneli çekme cihazı kullanılarak yapılır. Genel olarak prosedürü şöyle ilerlemektedir:

Öncelikle numune $T_{geçiş}$ üzerindeki bir sıcaklığa ulaştırılır ve max. oranda bir gergi uygulanmak suretiyle (ϵ_m) uzatılması sağlanır. Termoplastik yapıya sahip numunelerde, özellikle malzemenin sert kısımlarına ait geçiş sıcaklığının yani en yüksek geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılmamasına özen gösterilmesi gerekir. Aksi halde, bahsedilen sıcaklığın üzerine çıkılmasında numune eriyebilir.

Daha sonraki aşamada, malzemeye uygulanmış yük veya kuvvet sabit tutulur ve $T_{geçiş}$ altında bir sıcaklığa soğutulurak kalıcı olmayan yani geçici şekil sabitlenmiş olur. En son, geçici halindeki malzemeye uygulanan yük kaldırılır ve ısıtma işlemi yapılır böylece numune orijinal şekline dönebilir [17].



Şekil 2.12. Termomekanik döngü testinin şematik gösterimi [5]

Bu testte genel olarak, numunenin şekil hafıza performansı gerilim (ϵ_m)- çekme gerilimi (σ) ile oluşturulan grafikte belirlenmektedir. Şekil 2.12’de gösteriliği üzere test sonuçları programlama aşamasında hangi parametre kontrol edildiğine bağlı olarak farklı şekilde hesaplanır. Buna göre; şekil hatırlama ve şekil kararlılığı oranları germinin kontrol edildiği döngü için Eşitlik (2.1) ile, gerilmenin kontrol edildiği döngü Eşitlik (2.2) ile hesaplanmaktadır.

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \quad R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)} \quad (2.1)$$

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_l(N)} \quad R_r(N) = \frac{\epsilon_l(N) - \epsilon_p(N)}{\epsilon_l(N) - \epsilon_p(N-1)} \quad (2.2)$$

Formüldeki N, döngü sayısını ifade eder. $R_r(N)$ ve $\epsilon_p(N)$ ise, N. döngüde belirlenmiş olan şekil hatırlamasını ve gerinimlerini ifade eder [17, 23].

Şekil hafıza yeteneğinin belirlenmesi amacıyla kullanılabilen diğer bir yol; bükme testidir. Bu testte ise, numune $T_{geçiş}$ üstündeki sıcaklıkta belirli bir açı kazandırılarak bükülmesi sağlanır ve ardından soğutularak numuneye geçici şekil kazandırılır. Soğutma sırasında yapıdaki amorf bölgeler, numuneyi eski haline döndürmek amacıyla etkilir. Uygulanmış olan yük kaldırıldığı zaman geçici şekildeki numunenin belirli oranda bozulmasına amorf bölge neden olur. Şekil hafıza testlerinde polimerin şekil kararlılığının oransal olarak ölçümü, yapıdaki bölgelerin bu performansa ne denli

etki ettiğini ortaya koymaktadır [23]. Buradaki son aşamada numune, $T_{\text{geçiş}}$ üstünde bir sıcaklığa ısıtılır ve kalıcı olan şekle geri döner.

Şekil hafıza özelliğinin karakterizasyonundaki son yöntem; sıcaklık-mikroskop testidir. Bu testte oda koşullarında bir gerilime maruz kalan örnekler, sabit gerilimde (ϵ_1) geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır. Ardından soğutularak geçici şeklin sabitlenmesi sağlanır. Numuneye uygulanmış olan yük kaldırıldığı zaman, numunede oluşan yeni gerilim (ϵ_2) ölçülmektedir.

Bu testte, numunede oluşmuş olan deformasyon, sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden bu oranı sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde hesaplanabilir ve testin bitiminde şekil hafıza performansı, eşitlik 2.3, 2.4 ile belirlenebilir [17].

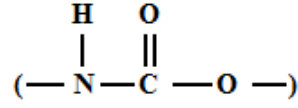
$$R_f = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \times 100 \quad (2.3)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_2 - \epsilon(T)}{\epsilon_2} \times 100 \quad (2.4)$$

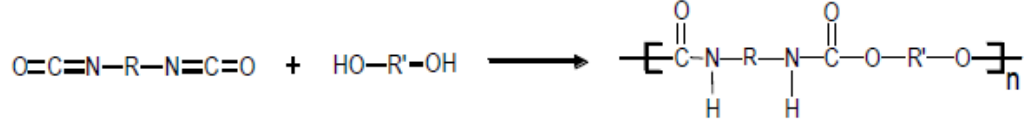
2.2. Şekil Hafızalı Poliüretanlar

Poliüretanlar, Otto Bayer tarafından 1973 yılında ilk kez üretilmiştir ve en temel şekilde diizosiyanat ($O=C=N-R-N=C=O$) ve diollerin ($HO-R'-OH$) kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda üretan bağlarıyla ($-CO-O-NH-$) bağlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 2.14).

Poliüretanların sentezinde kullanılan dioller ve izosiyanata bağlı şekilde poliüretanların nihai özellikleri değişiklik gösterir. Poliüretan yapısına diizosiyanatlar ve diollerin yanında, zincir uzatıcı malzemeler, çeşitli çözücüler, katalizörler, çapraz bağlayıcılar gibi maddelerin etkileri mevcuttur. Bundan dolayı poliüretan yapılarının, kullanılacak olan hammaddeler, diğer maddelerin çeşitlendirilmesiyle oldukça yaygın aralıkta değişeceği söylenebilir.

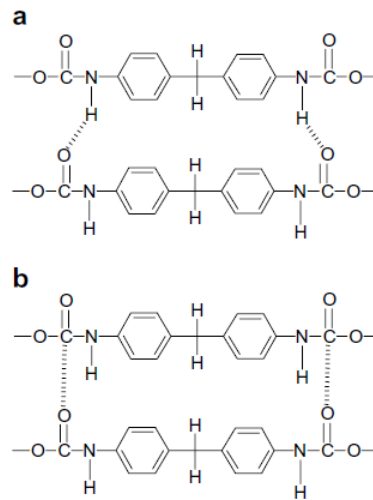


Şekil 2.13. Üretan yapısı



Şekil 2.14. Poliüretan sentezi

Termoplastik şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerde, iyi mekanik özellikleri ve çeşitlendirilebilen yapılarıyla öne çıkmış olan şekil hafıza özelliğine sahip PU'lar, sert ve yumuşak bölgelerden oluşmuş heterojen yapıda bir kopolimerlerdir. Yumuşak bölgeler, $T_{\text{geçiş}}$ 'te ısısal bir farklanma gösterir ve molekülse değişim noktası şeklinde rol alırken, sert bölgeler yumuşak bölgelerin birbiri ile bağlanmasını sağlayan sabit noktalar şeklinde rol alır. Sert bölgeler, diizosiyanatlar ile diollerin reaksiyonu sonucu oluşur. Yumuşak bölgelerse, uzun zincir yapısında olan polieter veya poliester glikollerden oluşmaktadır. Sert ve yumuşak kısımların arasındaki en önemli farkın polariteleri olduğu söylenebilir. Bu farklanmayla, sert bölgelerdeki karbonil (C=O) ve amin (N-H) gruplarının neden olduğu güçlü dipol-dipol etkileşimler, hidrojen bağları birleşip yapıda faz ayrılmasına neden olur. Mikro yapıda olan ayrımın poliüretanın şekil hafıza performansını ve birçok özelliklerini önemli ölçüde etkiler [28].



Şekil 2.15. Poliüretan yapısındaki sert kısımlar arasındaki etkileşimler, (a) hidrojen bağları ve (b) dipol-dipol etkileşimleri [5]

Yüksek oranda şekil hafıza performansının sağlanabilmesi, yapıdaki sert bölge yüzdesinin fiziksel anlamda çapraz bağ kısımları oluşturup, zincirlerde akışı engellemesine katkı sağlayacak şekilde yüksekliğe ulaşması istenmektedir. Sert bölgeler yumuşak kısımlara kıyasla çok daha fazla $T_{geçiş}$ 'e sahiptirler. Diğerine göre nispeten düşük $T_{geçiş}$ 'e sahip olan yumuşak bölgelerin $T_{geçiş}$ 'i ise testlerde kullanılacak olan geçiş sıcaklığını belirleyecektir. Ayrıca yapıdaki yumuşak bölgeler, numuneye esnek bir form kazandırıp geçici şeklinin de korumasına olanak sağlar [12].

Şekil hafıza özellikli PU'ların, bu performansları, sentezlerde kullanılmış olan maddelerin çeşitlendirilmesiyle yeterince iyi seviyelere dayandırılabilir. Şekil hafızalı poliüretanların, şekil hafıza özelliğini gösterdiğini ilk olarak Mitsubishi Heavy Industry ortaya koymuş ve bu özelliği yapılarındaki yumuşak-sert kısımlara dayandırmıştır [29].

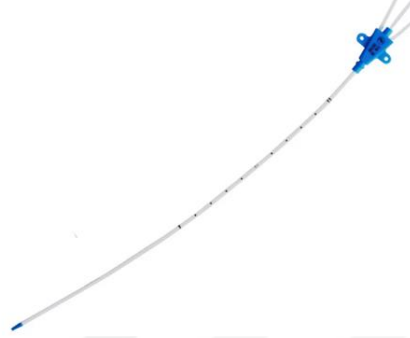
Ardından yine, poliüretanların iki fazlı yapısının incelendiği çokça çalışma mevcuttur. Chen vd. yumuşak kısımlar için, poli (hegzilen adipat) , sert kısımlar için, 4,4'-difenil diizosiyanat ve 1,4 bütandiol ile üretilen PU filmlerde, yumuşak kısmın molekül ağırlığı artırılmasıyla, şekil kararlılığının doğru orantılı olarak arttığı, şekil hatırlamanın ters etkiyle azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonucunda sert kısmın içerik olarak artırılması ile iki parametrenin de negatif yönde etkilendiğini belirtmişlerdir [30].

Yapılan tüm çalışmalar sonunda varılabilecek olan bir ortak sonuç; poliüretanların bu özelliklerinin, yumuşak ve sert bölge miktarlarına, yapıdaki yumuşak bölgenin molekül ağırlığına, polimerizasyon şekline, soğutma hızına, sentezdeki zincir uzatıcı türüne göre değiştiği söylenebilir.

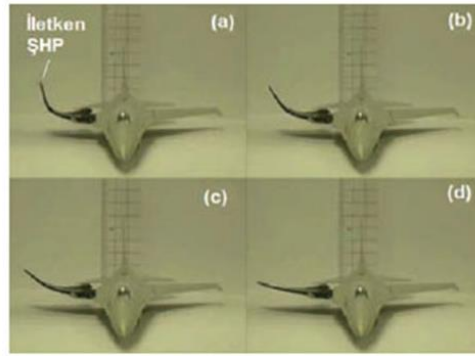
2.2.1. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin uygulama alanları

Şekil hafıza özellikli polimerlerin, vücutta kullanılmasına fayda sağlama sebebi ile, çeşitli implantların, doku iskelelerinin, akıllı medikal cihazların üretiminde birçok fayda sağlamaktadır. Geleneksel şekilde üretilen şekil hafıza özelliğine sahip poliüretanlar, epoksi ve polistiren temelli polimerler, özellikle biyomedikal uygulamalar için tasarlanmamıştır. Şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin biyomedikalde kullanımı ilk kez Hayashi vd. ile üretilmiş olan kataterlerdir. Bunlar, vücut ısısında yumuşarlar ve uygulandıkları esnada vücut içi zedelenmelerine engel

olurlar. Ayrıca bunların ilaç salınımında kullanımları ile birlikte, mide içinde kendi şişip doygunluk hissiyatı sağlaması, yine kendi kendine gerginleşerek yaranın kapatılmasında kullanılan ameliyat iplikleri gibi çeşitli birçok ürünler de geliştirilmiştir [8].



Şekil 2.16. Kataterler [41]



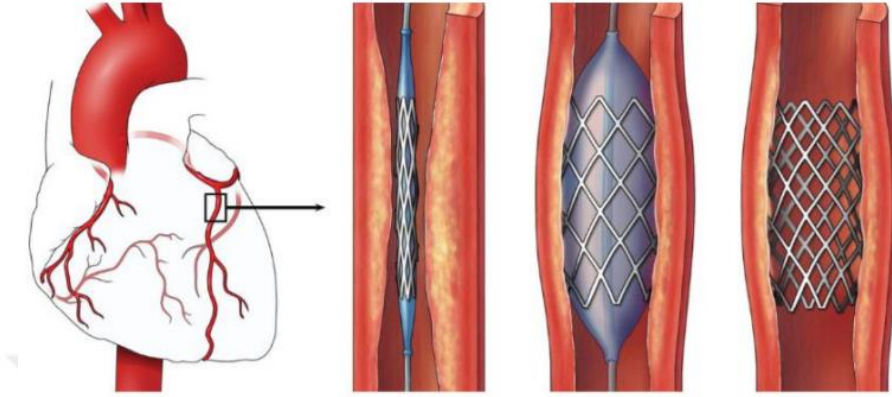
Şekil 2.17. Elektrik akımına duyarlı şekil hafızalı kanatlar [42]

Biyomedikal uygulamaların yanı sıra şekil hafıza özellikli polimerler, akıllı kumaşlar ve tekstil ürünlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Bunlara ilk örnek Diaplex adlı malzemedir ve yine Mitsubishi H. Industry tarafından geliştirilmiştir. Böyle polimerle üretilmiş olan dış giyim malzemeleri, ortam sıcaklığıyla ilişkili hareket eder ve oradaki nem geçirgenliği seviyesini ayarlayabilir.

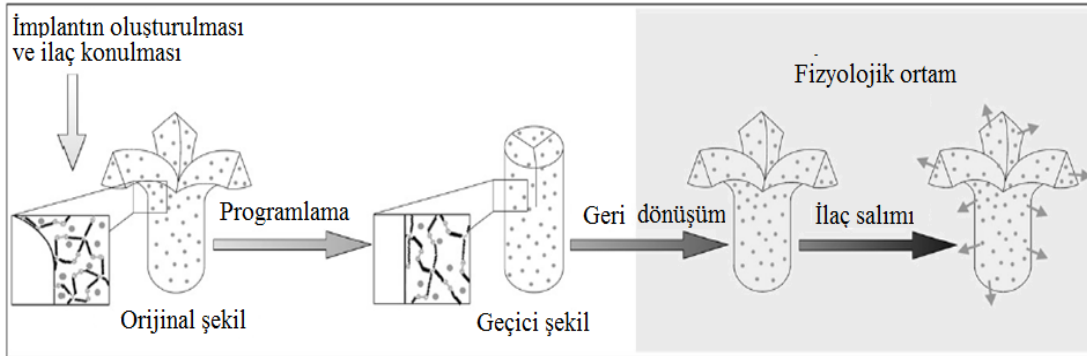
Ayrıca uzay sanayinde kanatlarda, kendi açılabilme özelliğine sahip güneşliklerde ve uzay aracının iç- dış aksamalarında kullanımı uygun parçalar mevcuttur. Termal uygulamalarla kendi demonte olabilen elektrikli aletler de başka kullanıma örnektir [31].

Vücutta istenilen bölgelere ilaç salınımı için şekil hafıza özellikli biyobozunur polimerler kullanılmaktadır. İlaç malzeme içine konur ardından tedavi yapılması

istenen yere yerleştirilir ve vücut zamanla malzemeyi parçalar böylece ilacın dokuya yayılmasına yardımcı olur [32]. Yine medikal alanda, kalp damarlarında kullanılabilen stentler aynı yönetime yakın bir prosedürle çalışmaktadır.



Şekil 2.18. Stentler [43]



Şekil 2.19. Şekil hafızalı poliüretanların ilaç salımı [20]

Şekil 3.1. (a) Poliester poliöl, (b) MDI, (c) BD, (d) DMF, (e) DBTDL'nin kimyasal yapıları

Poliüretan sentezinde kullanılan polioller ve izosiyanatın bazı özellikleri Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Poliollerin özellikleri

Özellikler	Polioller		
	HOOPOL F-581	HOOPOL F-501	HOOPOL F-531
Asit Numarası	0.2 mgKOH/g	<0.5 mgKOH/g	<0.2 mgKOH/g
Hidroksil Numarası	40 mgKOH/g	54-58 mgKOH/g	26.4-28.4 mgKOH/g
Viskozite	3000 mPa.s	1300-1500 mPa.s	6000-10000 mPa.s
Molekül Ağırlığı	3000 g/mol	2000 g/mol	4000 g/mol

Tablo 3.2. MDI'nin özellikleri

Özellikler	Değerler
İzosiyanat Eşdeğer Ağırlığı	128
NCO İçeriği, %	32.8
Viskozite (25 C), cps	15

3.2. Polimer Sentezi

3.2.1. Reaksiyon karışımının hazırlanması

Karışım hazırlamaya geçmeden önce poliöl, 24 saat süreyle 40°C’de etüvde eritilmiştir. Zincir uzatıcı türü olarak kullanılan BD, yine 24 saat süreyle 40°C’de vakum etüvünde bekletildi. İzosiyanat olarak kullanılan MDI ise 24 saat, 40°C’de etüvde bekletilmiştir. Bu termal işlemler sayesinde reaksiyona girecek malzemelerin içerdiği nemin giderilmesi sağlanmıştır.

Reaksiyon karışımının hazırlanması amacıyla ilk olarak belirlenen miktarlarda poliöl ve DMF karıştırıldıktan sonra 40°C’de etüvde 30 dakika tutularak homojen bir poliöl çözeltisi elde edilmiştir.

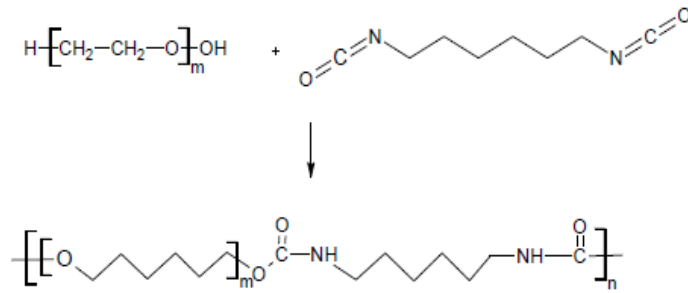
3.2.2. Poliüretan sentezi

İlk olarak belirlenen miktarda MDI 2 boyunlu reaksiyon balonuna aktarılıp, 60°C’deki yağ banyosuna daldırılmıştır. Yağ banyosunun manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması sağlanmıştır. Böylece sıcaklığın homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. Reaksiyon balonuna, belirlenen aralıklarda argon gazı beslenerek inert atmosfer sağlanmıştır. 60°C’de MDI üzerine, belirlenen miktarda DBTDL katalizörü, reaksiyon ortamına havayla temas süresi minimum düzeyde olacak şekilde şırınga yardımı ile damla damla eklenmiştir.

Bir süre karışım devam ettikten sonra, önceden hazırlanan poliöl çözeltisinden bir miktar pipet yardımıyla alınarak balona ilave edilmiştir. Yarım saat aralıklarla aynı işlem 4 aşamada (ilk olarak belirlenen miktarının %50’si, 2. aşamada belirlenen miktarının %25’i, 3. aşamada belirlenen miktarının %15’i, son olarak da belirlenen miktarının %10’u olacak şekilde) poliöl çözeltisinin tamamı bitecek şekilde balona aktarılmıştır. 300 rpm’de karışım devam etmiştir. Çözeltinin tamamı balona alındıktan sonra belirli miktarlarda belirli aralıklarla DMF ilavesi yapılmıştır, karışım sürekli şekilde devam etmiştir. Zincir uzatıcı olarak kullanılan BD, bir saat aralıklarla 4 aşamada balona şırınga yardımı ile ilave edilmiştir. Viskozite artışı gözleendiği durumlarda DMF ilavesi yapılmıştır.

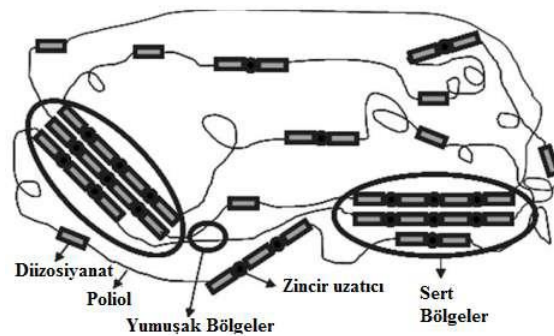
Karıştırma hızı 300 r.p.m, karıştırma süresi toplamda 7 saat olarak ayarlanmıştır. 7 saatlik karıştırma işleminin ardından 24 saat sonra, hazırlanan karışım silikonlu cam petri kabına döküldü. Sırasıyla 40, 50 ve 60°C'deki sıcaklıklarda olacak şekilde toplamda 144 saat (yaklaşık 1 hafta boyunca) polimerizasyonun tamamlanabilmesi amacıyla petri kapları etüvde bekletilmiştir.

Poliüretan (PU) filmler, HOOPOL F-581, F-531, F501 poliester poliollerini kullanarak, diizosiyanat olarak MDI (Dimetilmetan diizosiyanat), zincir uzatıcı 1,4- Bütandiol (BD), çözücü olarak N,N-Dimetilformamid (DMF) ve katalizör olarak da Dibutiltin dilaurat (DBTDL) kullanılarak çok adımlı (basamaklı) çözelti polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Şekil 3.2.'de poliüretan (PU) sentezi reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 3.2. Poliester poliöl ile PU sentez reaksiyonu

Çalışmada kullanılan poliester polioller yumuşak bölge olarak, MDI ve BD ise sert bölge olarak sınıflandırılmıştır. Üretilen polimerlerin kodları ve içerikleri Tablo 3.3'te gösterilmektedir:

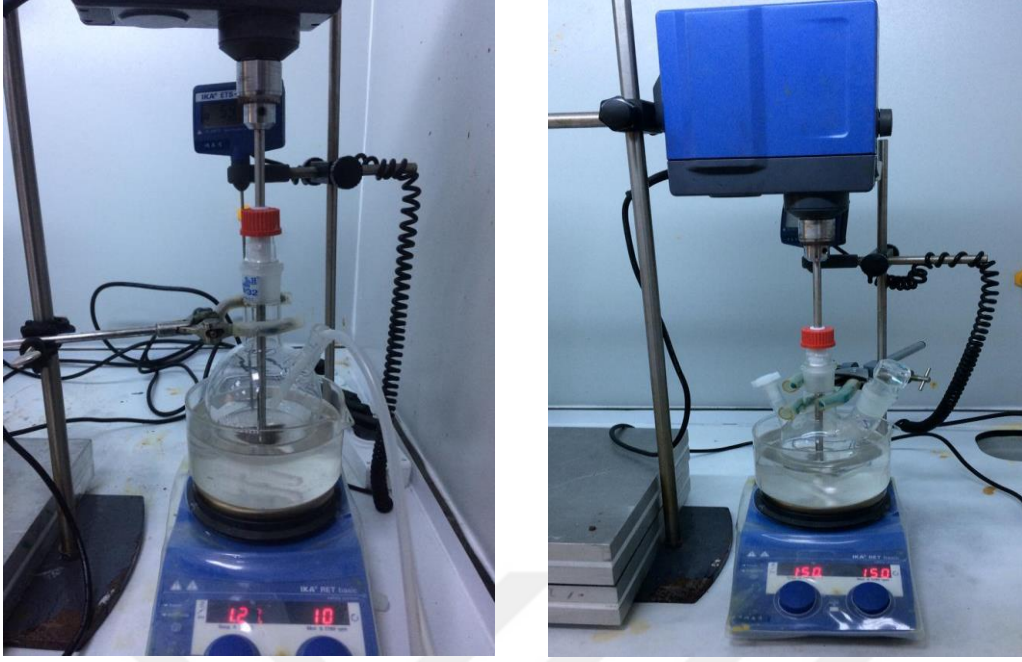


Şekil 3.3. Poliüretan yapısında bulunan sert ve yumuşak segmentlerin şematik gösterimi

Tablo 3.3. Sentezlenen Poliüretan İçerikleri

Örnek Kodu	İzosiyanat MDI(mmol)	Poliol Türü	Poliol (mmol)	Zincir Uzatici BD (mmol)	Solvent (DMF)	Katalizör (DBTDL)	NCO: OH (mol)	*PO: ZU (mol)	Sert Seg:Yum.Seg (mmol)
F581-1	30,9202	Hoopol-F581	8,5607	18,3113	1511,03	0,5779	1,14	0,457	5,8188
F581-2	26,5291	Hoopol-F581	6,7329	14,4016	1303,31	0,4766	1,22	0,452	6,1579
F581-3	40,3933	Hoopol-F581	6,7101	28,7057	1325,94	0,7581	1,143	0,233	10,3125
F581-4	42,1303	Hoopol-F581	6,7055	31,5927	1625,23	0,8043	1,062	0,227	10,1685
F581-5	23,0537	Hoopol-F581	6,6867	14,3028	978,08	0,4404	1,875	0,46	8,1230
F581-7	23,2229	Hoopol-F581	6,7358	14,4078	1325,01	0,4437	1,088	0,443	5,7942
F501-1	54,6296	Hoopol-F501	10,0075	40,6715	1811,72	1,0531	1,1	0,245	9,7047
F501-2	32,8300	Hoopol-F501	10,0235	20,3682	1459,90	0,6322	1,084	0,485	5,3775
F501-3	54,6343	Hoopol-F501	10,0084	40,6750	1533,12	1,0532	1,07	0,243	9,5945
F501-4	34,3493	Hoopol-F501	10,0106	20,3421	1249,75	0,6470	1,14	0,482	5,5796
F531-1	26,9395	Hoopol-F531	5,0231	20,0563	1567,36	0,5202	1,086	0,25	9,4030
F531-3	16,9513	Hoopol-F531	5,0284	10,0388	1382,33	0,3202	1,16	0,475	5,7091

*Poliol: zincir uzatici



Şekil 3.4. Poliüretan sentezi için deney düzeneği

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):

Polimerlerin termal özellikleri, DSC ile (Seiko, DSC 7020) azot atmosferi altında incelenmiştir. Testler $-60^{\circ}\text{C}/+200^{\circ}\text{C}$ arasında $20^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızı ile yapılmıştır.

3.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA):

Numunelerin viskoelastik ve dinamik mekanik özellikleri, 25 mm çaptaki paralel plakayla donatılmış olan dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, USA) cihazının DMA modunda, oksijen ortamında $25^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$ aralığında, $3^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ve 1 Hz. frekansta tarama yapılarak ölçülmüştür.

3.3.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC):

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), kromatografik bir yöntemdir ve molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştırır. Bu yöntemde polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayini yapılır. Polimerlerin molekül ağırlığı tayini GPC cihazında (Viscotek GPCmax VE 2001) yapılmıştır.

3.3.4. Reolojik analizler:

Polimerlerin reolojik özellikleri 25 mm çaptaki paralel plakayla donatılmış olan dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, USA) kullanılarak incelenmiştir.

3.3.4.1. Frekans tarama testleri:

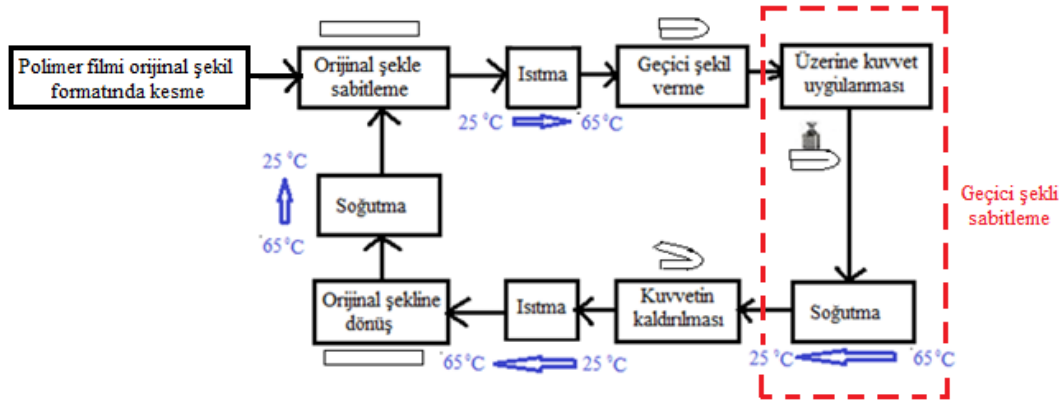
Frekans tarama testlerinde örneklerin, lineer davranış gösterdiği uzama aralığı belirlenerek bu alan içerisinde kalacak şekilde sabit %1 uzamada, 100-0.1 rad/s açısal frekans (ω) aralığında 180 °C’de G' , G'' gibi viskoelastik parametreler belirlenmiştir. Sentezlere ait viskozite değerleri ise $G' - \omega$ grafiklerine Cox-Merz dönüşümü uygulanarak elde edilmiştir.

3.3.5. Çekme testleri

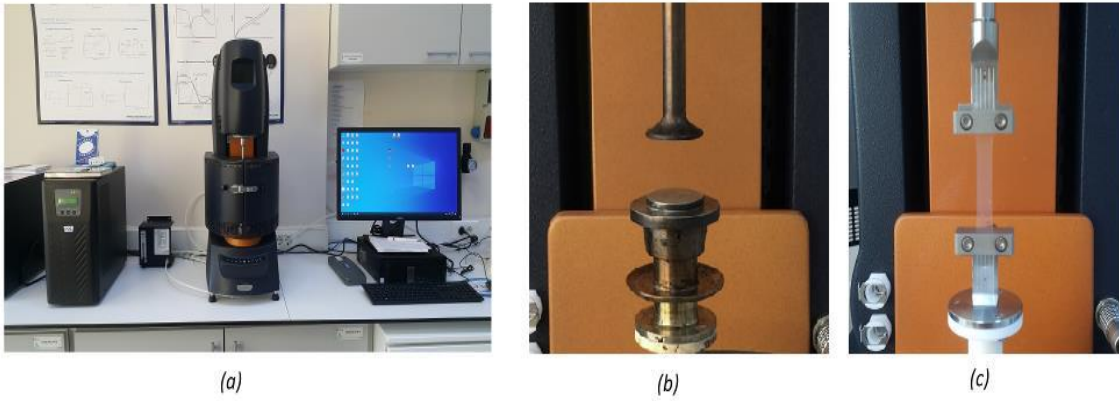
25 mm çaptaki paralel plakayla donatılmış olan dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, USA) cihazının DMA modunda solid state tensile test formatında çekme testi prosedürü elle yazılarak yapılmıştır. Test koşulları ise oda sıcaklığında, 50 $\mu\text{m/s}$ çekme hızı olarak belirlenmiştir. Çekme testleri her örnek için 2 farklı film örneği kullanılarak gerçekleştirilmiş olup ortalama sonuçlar verilmiştir.

3.3.6. Şekil hafıza özelliğinin belirlenmesi:

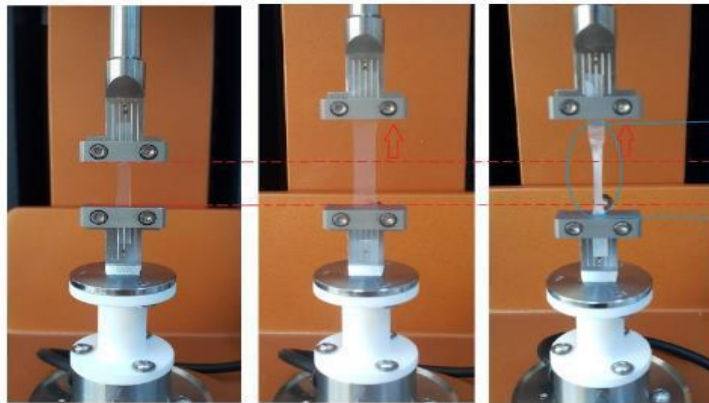
Polimerlerin bu özellikleri, 25 mm çaptaki paralel plakayla donatılmış olan dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, USA) cihazının DMA modunda-solid state tensile test formatında şekil hafıza testi prosedürü elle yazılarak incelenmiştir. Polimerlerin erime noktaları göz önüne alınarak geçiş sıcaklığı o şekilde belirlenmiştir. Her numunenin erime noktası farklı olduğundan dolayı, numunelerin şekil hafıza performanslarının karşılaştırılabilmesi amacıyla, baz alınan ticari ürünün geçiş sıcaklığı min. sıcaklık olarak seçilmiştir ve 60°C olarak başlangıç test sıcaklığı belirlenmiştir. Geri dönüşüm gerçekleştirilmesi ise örneklerin 80°C’deki etüvde 1 dakika bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Test aşamalarının diyagramı [20]



Şekil 3.6. (a) Ölçümlerde kullanılan reometre sistemi, (b) reolojik ölçümlerin yapıldığı paralel plaka test geometrisi, (c) DMA, çekme ve şekil hafıza testinin yapıldığı test geometrisi



Şekil 3.7. Çekme- DMA testlerine ait örnek gösterim

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliüretanların Molekül Ağırlığı Dağılımları

Tablodaki sonuçlara bakıldığında beklenildiği gibi molekül ağırlığı yüksek olan F531(4000 g/mol) kodlu poliöl kullanılarak hazırlanan örneklerin molekül ağırlığı değerlerinin diğer örneklere kıyasla büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca F531-3 kodlu sentezlenmiş poliüretan örneğinin molekül ağırlığı dağılımı açısından ticari şekil hafızalı ürüne oldukça yakın olduğu görülmektedir. F581 ve F501 kodlu polioller kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerdeki örneklerin PDI değerlerinin oldukça benzer olduğu, 2.6 ila 2.98 arasında değerler aldığı görülebilir. Aynı tip poliöl kullanılarak sentezlenen örneklerde NCO: OH oranının molekül ağırlığı dağılımı üzerinde etkili olduğu bu değerlerin 1'e yaklaştığı durumlarda molekül ağırlığının beklenildiği gibi arttığı görülmektedir. Tablo 4.1 'de GPC sonuçlarından elde edilen değerler verilmiştir:

Tablo 4.1. GPC sonuçlarından elde edilen değerler

Örnek Kodu	Mw (Daltons)	Mn (Daltons)	PDI
F581-1	50.570	18.673	2.708
F581-2	42.342	14.264	2.968
F581-3	44.969	15.949	2.819
F581-4	47.612	17.940	2.654
F581-5	37.117	12.420	2.988
F581-7	65.834	23.922	2.752
F501-1	Çapraz bağlanma olduğu için hesaplanamadı.		
F501-2	54.970	18.588	2.957
F501-3	40.229	14.067	2.860
F501-4	56.003	21.524	2.602
F531-1	61.258	19.409	3.156
F531-3	105.021	33.615	3.124
DP2795A	107.736	37.810	2.849

*F-581=3000 g/mol *F-501=2000 g/mol *F-531=4000 g/mol

4.2. Poliüretanların Termal Karakterizasyonları/Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenmiş olan filmlerin DSC sonuçlarından elde edilmiş olan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri Tablo 4.2’ de görülmektedir.

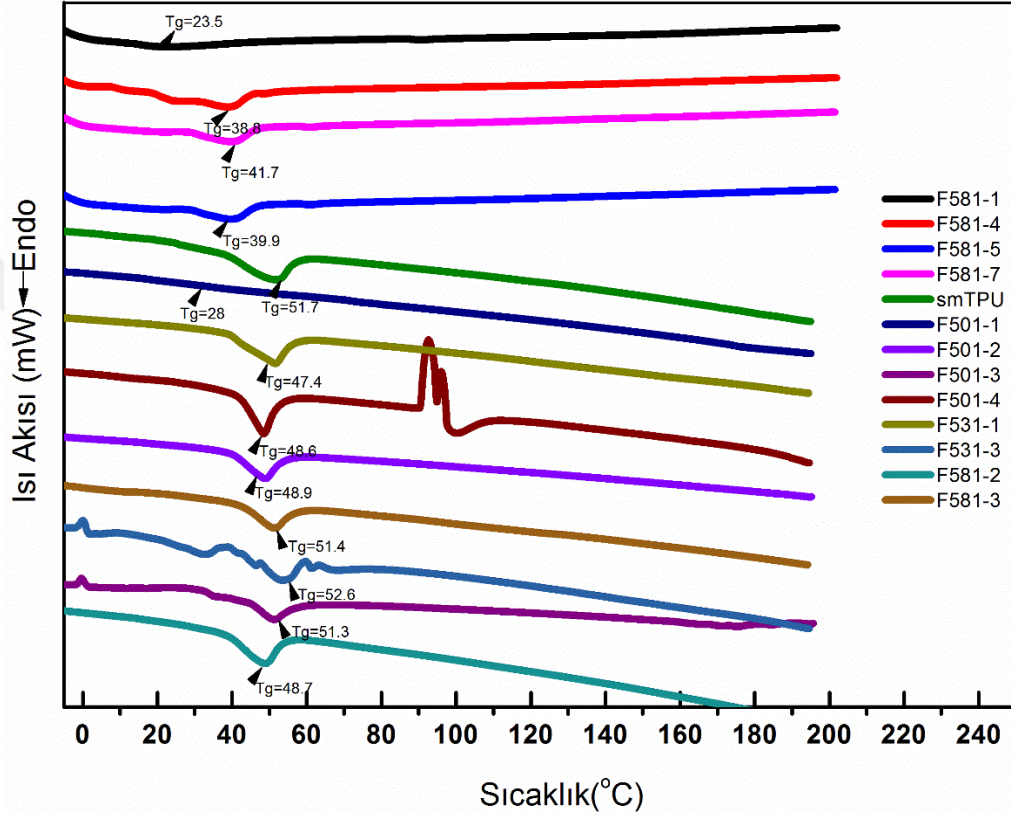
TPU'nun, yumuşak ve sert segmentlerin kimyasal bileşenleri, moleküler ağırlığı ve karışım oranı kontrol edilerek tasarlandığında, özelliklerinin kontrol edilebileceği bildirilmektedir. PU malzemede yumuşak-sert segmentin kontrolünde artan sert segment miktarı daha yüksek T_g değerlerine neden olduğu literatürde belirtilmiştir. Sentezlenen polimer filmlerin şekil hafıza performanslarının belirlenmesinde geçiş sıcaklığı için, filmin erime nokta baz alınmıştır [33].

Tablo 4.2. Poliüretan filmlerin DSC verilerinden okunan T_g değerleri

Örnek Kodu	T_g (°C)
F581-1	23.5
F581-2	48.7
F581-3	51.4
F581-4	38.8
F581-5	39.9
F581-7	41.7
F501-1	-
F501-2	48.9
F501-3	51.3
F501-4	48.6
F531-1	47.7
F531-3	52.6
DP2795A	51.7

Sentezlenen örneklerin genelinde sert segment: yumuşak segment oranı arttıkça T_g değerlerinde artış görülmektedir. Buda artan sert segment miktarının T_g 'de artışa sebep olduğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen poliüretan filmlerin DSC verilerinden

elde edilen grafik Şekil 4.1’de görülmektedir. Tüm T_g verileri birlikte değerlendirildiğinde, sentezde kullanılan poliölün molekül ağırlığı ve buna bağlı olarak sentezlenen poliüretanların molekül ağırlıkları arttıkça, filmlerin T_g değerlerinde genel olarak artış görülmektedir. Bu artışın nedeninin poliölün uzun zincir yapısına sahip olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

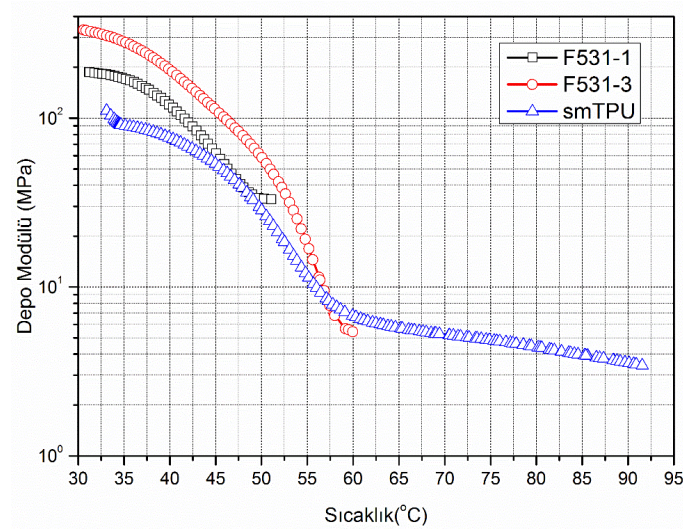
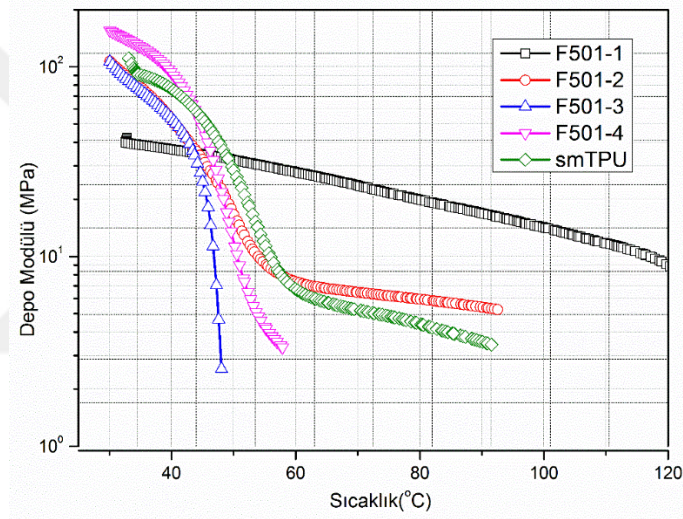
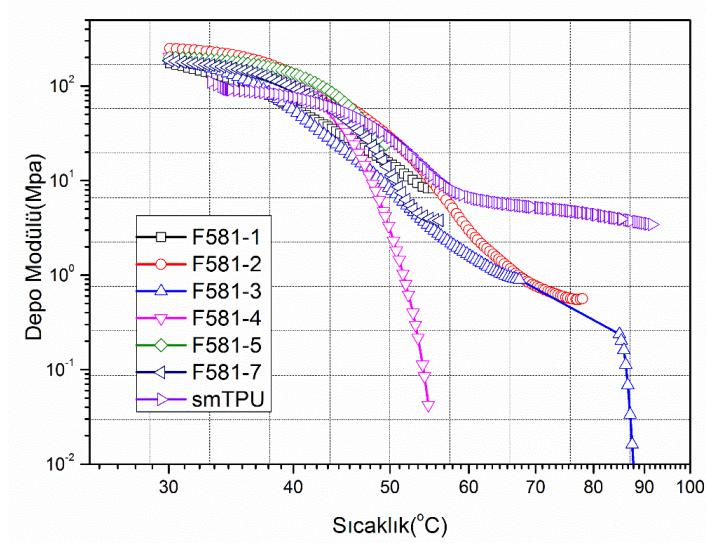


Şekil 4.1. Sentezlenen smTPU filmlerin DSC eğrileri

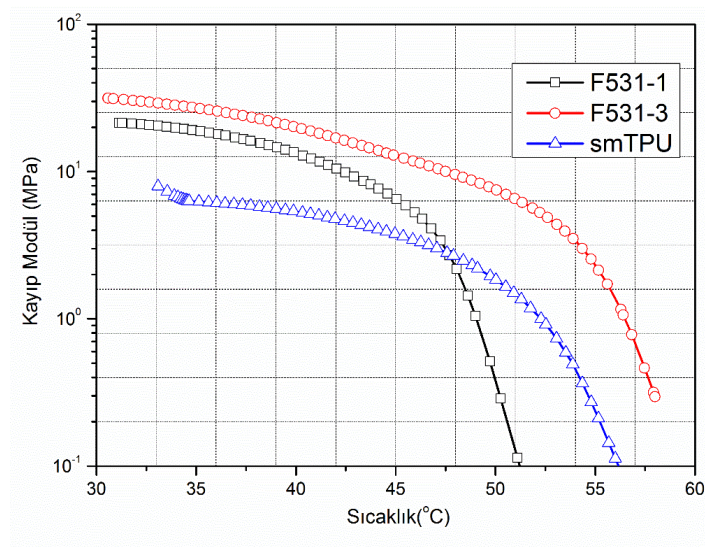
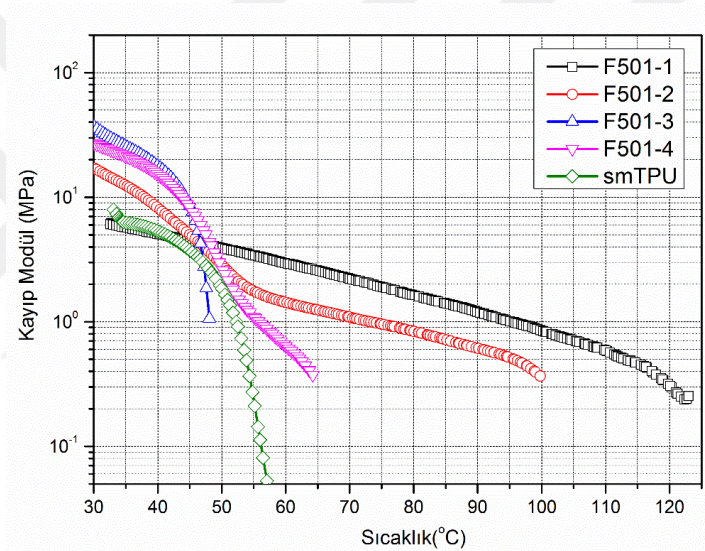
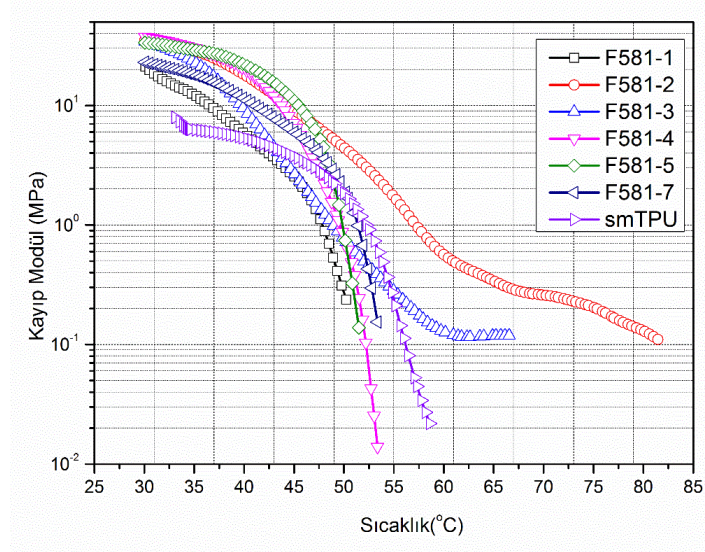
4.3. Poliüretanların Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

DMA, malzemelerin elastik sınırlar içerisinde deformasyona karşı koyma direnci olarak nitelendirilebilecek elastik depolama modül (E'), deformasyon sırasında sürtünmelere bağlı olarak kaybolan enerjinin bir göstergesi olan kayıp modül (E'') ve bu iki parametrenin birbirine oranı (E''/E') faz açısının ($\tan\delta$) değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak takip edildiği bir analiz yöntemidir.

Sentezlenen poliüretan filmlerin, depo modülleri Şekil 4.2’de, kayıp modülleri ise Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Sentezlenen smTPU filmlerin depo modülleri (E')



Şekil 4.3. Sentezlenen smTPU filmlerin kayıp modülleri (E'')

Şekil 4.2’ de bütün örnekler için E' değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. 25 /+100 °C arasındaki bu değişimlere bakıldığında bütün örnekler için E' değerlerinde artan sıcaklık ile birlikte yaklaşık 50 °C’ ye kadar önemli bir değişim görülmezken bu sıcaklığa ulaştıktan sonra önemli bir düşüşün olduğu görülmektedir. Literatürde E' değerlerindeki azalmanın başlangıcındaki bu geçiş bölgesi sıcaklığının polimerlerde segmentel hareketlerin başlama sıcaklığı olarak tanımlanır ve bu sıcaklık “camsı geçiş sıcaklığı (T_g)” olarak kabul edilmektedir.

Camsı bölge olarak isimlendirilen camsı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklık aralıklarında ($T < T_g$) zincirlerin öteleme-kayma gibi hareketleri gerçekleştirememesi sebebiyle uygulanan deformasyona karşı gösterdikleri yüksek direnç bu bölgedeki sıcaklıktan bağımsız ve de yüksek (ya da düşük derecede bağımlı) E' değerlerinin sebebi olduğu söylenebilir.

E' değerlerinin azalması ise camsı geçiş sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklık bölgelerinde belirli bir hareketlilik kazanan zincirlerin artan sıcaklık yardımıyla daha rahat hareket edebilmesi ve bunun sonucu olarak da malzemede meydana gelen yumuşama ve nispeten düşük deformasyon direncine bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir.

Örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında tümünde camsı geçiş sıcaklığının poliol türünden ve oranlarından bağımsız olarak yaklaşık 50 °C civarında olduğu görülmektedir. Polimerin zincir hareketliliği kabiliyetleri E' değerini etkileyen en temel faktörü oluşturduğu söylenebilir [34]. DSC ve DMA sonuçları ile, elde edilen T_g değerleri karşılaştırıldığı zaman, değerlerin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bu da testlerin tutarlılığını ortaya koymaktadır.

Viskoelastik özelliklerin yorumlanmasında kullanılan diğer bir parametre; kayıp modül (E'') değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Kayıp modül, malzemede deformasyon için verilmiş olan enerjinin geri dönüşsüz bir şekilde kaybolan kısmının göstergesidir. Ancak burada enerjinin kaybolmasından bahsedilen şey, deformasyon için uygulanmış olan enerjinin moleküler düzeyde olan segmentel hareketlerin sebep olduğu sürtünmeye bağlı şekilde ısı enerjisine dönüşmesidir. Bu hareketlerin teorikte toplamda ne kadar enerjinin kaybedilmesine neden olacağı ise segmentel hareketlerin sebep olduğu enerji kaybına bağlı olarak

değişiklik gösterecektir. Bu sebepten E'' grafikleri incelenirken bu parametreler göz önünde bulundurulması gerekir [34].

Analiz esnasında sıcaklığın T_g 'ye yaklaşmasıyla hala birimce segmental hareket başına enerji kaybının en yüksek olduğu bölgede yapıdaki moleküler hareketliliğin artması, kaybolan enerjinin de artmasına sebep olmaktadır ve bu da T_g 'de E'' değerinde görülen pikin yükselme kısmını açıklar. Sıcaklık artışıyla moleküler hareketlilikteki artış belirli bir noktaya ulaşmaktadır ancak birim hareket başına kaybolan enerji miktarı azalmaya devam eder, bu da grafikte görülen ikinci kısımdaki azalmanın açıklamasıdır.

Grafiklerde E' değerlerine bakıldığında hepsinin yaklaşık 50 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra mekanik özelliklerini yitirdiği söylenebilir. F501-1 numunesinin sergilediği davranıştan dolayı yapıda çapraz bağlanma olduğu düşünülerek numune bir süre THF içerisinde bekletilerek çözünmesi beklendi, 1 saat sonra süzülerek etüvde kurutuldu ve çapraz bağ oranı hesaplandı. Ağırlık kaybından yola çıkılarak yapıda %50.14 oranında çapraz bağlanma olduğu görüldü. Bunu desteklemek amacıyla numunenin DSC grafiği incelendi ve 50 °C'lerde hiçbir dönüşüm olmadığı görüldü.

Buradan yola çıkılarak DSC sonuçlarının da DMA'yı ve çapraz bağlanma varlığını destekler nitelikte olduğu söylenebilir.

SmTPU'ya bakılacak olursa yaklaşık 50 °C'de T_g verdiği görülmektedir, bu da kritik sıcaklığın göstergesi olan kristalin fazların yumuşadığı anlamına gelmektedir. Eğer bir yapıda molekül ağırlıkları yüksekse zincir dolaşıklılığı fazla olur, bu da mekanik özelliklerin iyi olmasını sağlayabilir. Fakat molekül ağırlıkları çok düşük seviyelerde kalmış ise, camsı geçiş sıcaklığından sonra malzemenin yumuşamasıyla beraber kopma gözlemlenebilir. Buradan yola çıkarak F501-3 kodlu numunenin molekül ağırlığının diğerlerine kıyasla daha düşük olmasından dolayı T_g 'ye ulaştığında yumuşamayla beraber kopmaya gittiği görülmektedir. GPC sonuçlarından yola çıkılarak da molekül ağırlığının diğerlerine kıyasla düşük olduğu doğrulanabilir. F501-2 kodlu numune ise yüksek molekül ağırlığına ulaşabilmesi sebebiyle artan sıcaklıkla da beraber mekanik özelliklerini smTPU'ya benzer bir şekilde koruyabilmiş ve benzer bir davranış sergilediği söylenebilir.

E'' yani kayıp modülde ise, zincirlerin birbiri üzerinden kayma hareketinin zorluğuna bağlı olarak ölçüm alınır ve bu zorluğa bağlı olarak modül değeri o kadar yukarı çıkar.

SmTPU'nun 50-55 °C'den sonra koptuğu görülmektedir yani zincirler birbiri üzerinden kolayca kaydığı söylenebilir.

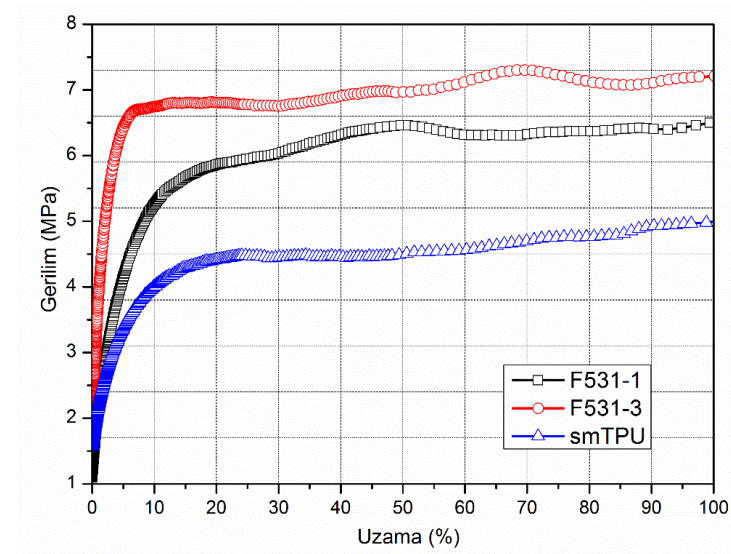
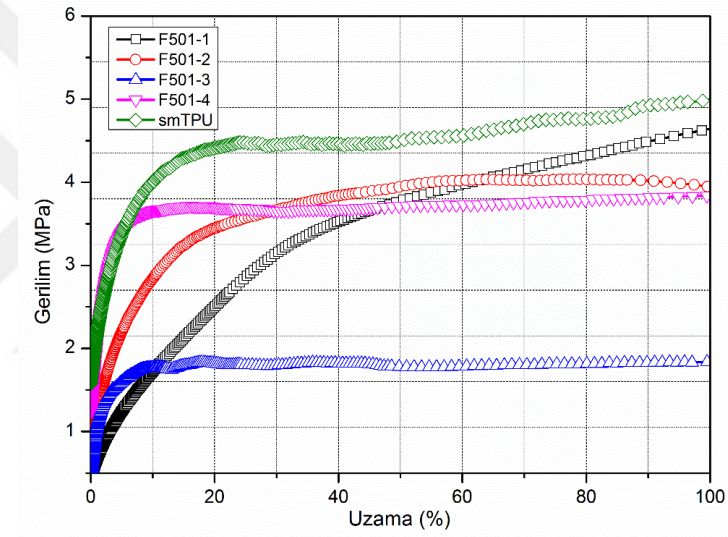
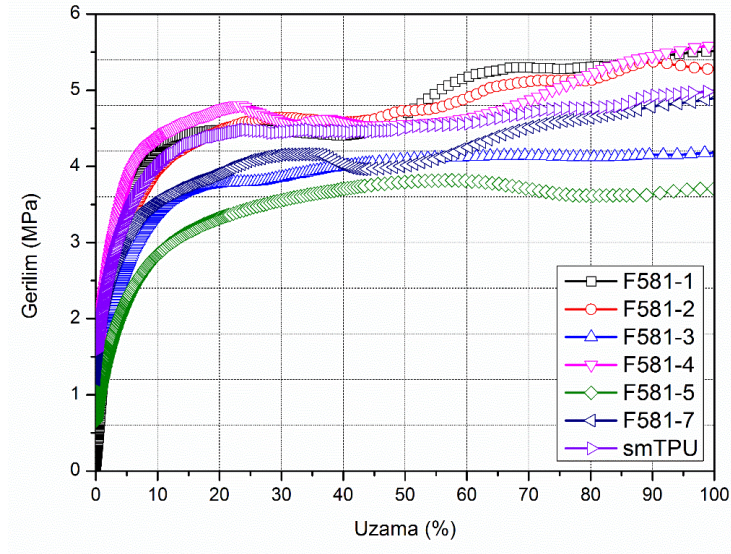
4.4. Poliüretanların mekanik analizleri/çekme testi

Hazırlanan PU filmlerin kullanım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla film halindeki formlarına çekme testi uygulanmıştır. Bu test sonucundan elde edilen grafikler Şekil 4.4'de verilmiştir. Test sonuçlarında örneklerin elastik bölgedeki deformasyona karşı koyma kabiliyetlerinin belirlenmesi amacıyla elastik modül (E), farklı deformasyonlar için gerekli gerilimin belirlenmesi amacıyla maksimum gerilim değeri (σ_{max}) ve %100 uzama için gerekli gerilim değerleri ($\sigma_{@100}$) belirlenmiştir. Ayrıca malzemenin %25, 50, 100 ve 150 uzama değerlerine gelmesi için gerekli enerjinin (tokluk) belirlenmesi amacıyla gerilim-uzama grafiğinin altında kalan alanın hesaplanmış ve tüm diğer parametrelerle beraber Tablo 4.3' de verilmiştir.

Geri kazanım deformasyon testlerinde maksimum uzama miktarının %100 olması ve cihaz limitleri de göz önünde bulundurularak çekme testlerinde de maksimum uzama oranı %100 olarak belirlenmiştir.

Sentezlere ait gerilim-uzama davranışlarında F501-1 ve F501-4 kodlu örnek hariç diğer bütün örneklerde beklendiği şekilde belirli uzamada boyun vererek viskoz deformasyon oluşan klasik davranış görülmüştür. F501-1 örneği elastomere daha yakın bir davranış sergilediği görülmektedir. F501-4 örneğinde ise boyun verme sonrası oryantasyona bağlı polimer film belli uzamadan sonra kristalleşerek diğerlerinden farklı olarak %150 civarında kopma gerçekleşmiştir.

F501-1 numunesi elastomere daha yakın bir davranış sergilediği görülmektedir. Sıcaklıktan etkilenmeden bu şekilde devam etmesi, numunenin diğerlerinden farklı bir trend göstermesi stress-strain karakterindeki farklılık, çapraz bağlamaya gitmesini güçlendirmiştir. Grafiklerden elde edilen mekanik özelliklere ait parametreler tabloda verilmiştir.



Şekil 4.4. smTPU filmlerin çekme testi grafikleri

Tablo 4.3. Çekme testinden elde edilen veriler

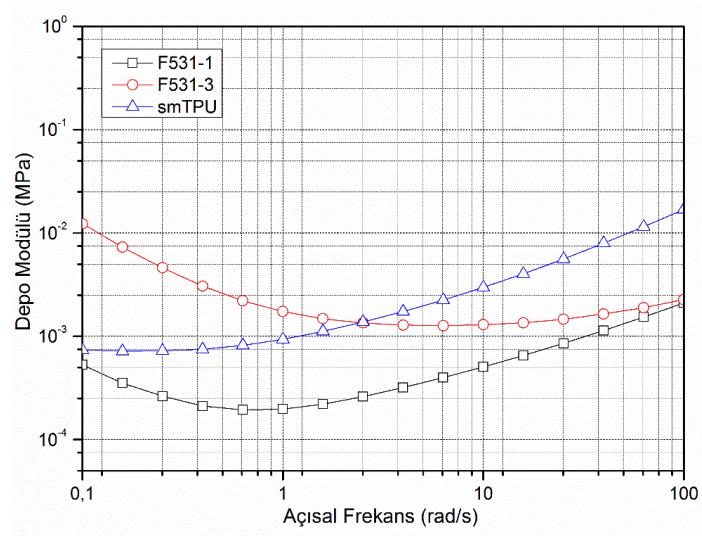
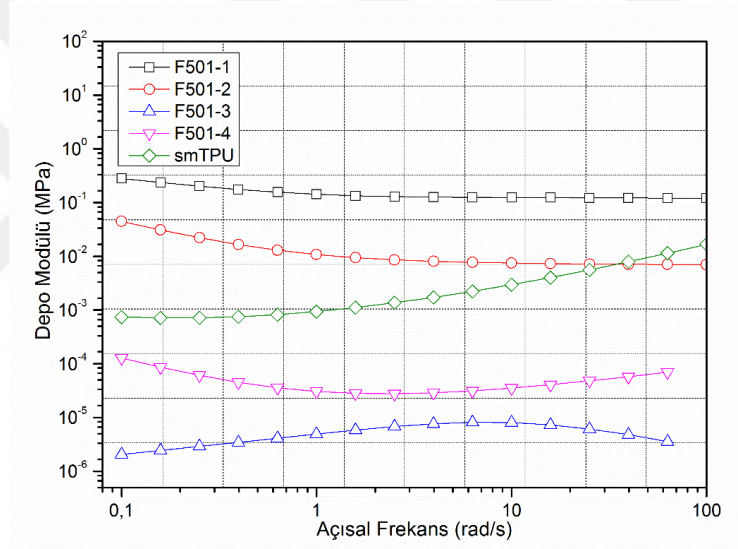
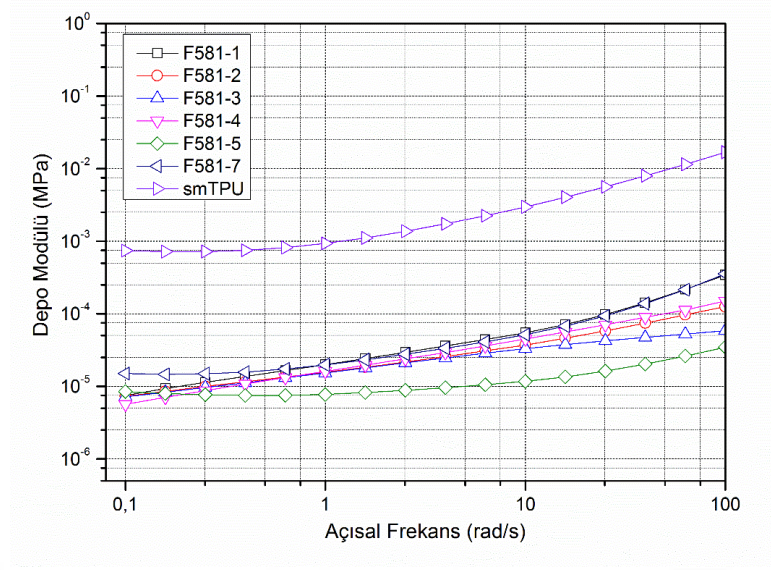
Örnek Kodu	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{@ \%100}$ (MPa)	$\gamma = \%25$	Tokluk $\gamma = \%50$	$\gamma = \%100$	$\gamma = \%150$
F581-1	0.91	5.36	5.41	96.20	209.13	469.57	741.45
F581-2	0.88	5.81	5.34	94.42	210.03	464.56	743.64
F581-3	0.70	4.13	4.17	80.50	179.39	386.07	601.09
F581-4	1.11	4.74	5.47	103.96	219.12	471.03	750.51
F581-5	0.55	3.78	3.78	68.99	160.20	345.61	538.49
F581-7	0.77	4.12	4.86	86.10	188.03	414.08	666.79
F501-1	0.26	5.92	4.62	46.44	131.87	342.36	597.19
F501-2	0.39	4.02	4.02	70.23	164.70	364.95	562.52
F501-3	0.37	1.93	1.83	41.76	86.92	177.25	269.15
F501-4	0.96	3.89	3.84	86.63	178.64	367.44	552.82
F531-1	0.68	6.17	6.49	124.17	279.43	598.96	933.57
F531-3	2.13	6.93	7.20	159.98	331.69	689.04	1057.15
DP2795A	0.63	4.81	5.01	96.55	208.26	445.64	715.40

Tabloda verilen parametreler değerlendirildiğinde F581-F501 kodlu polioller kullanılarak sentezlenen yapıların elastik modül değerleri, yapılarındaki NCO:OH oranının artmasıyla azaldığı ancak F-531 poliölü ile yapılan sentezlerde ise NCO:OH oranının artmasıyla beraber E değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artışın molekül ağırlığı artışına bağlı olarak olduğu, poliollerin molekül ağırlıklarına bakarak söylenebilir. Trendden farklılık gösteren F-531 poliölü, polioller içinden en yüksek molekül ağırlığına sahip (4000 g/mol) polioldür. Örneklerin test sırasında gösterdiği maksimum gerilim ($\sigma_{\max}$) değerlerinde de genel olarak E değerinin artmasıyla birlikte benzer bir şekilde artış görülmektedir.

4.5. Reolojik Analizler

4.5.1. Frekans tarama testi

Sentezlenen numunelerin farklı frekanslarda uygulanmış olan deformasyon kuvvetlerine karşı reolojik davranışlarının belirlendiği frekans tarama testinde G' , G'' ve faz farkı ($\tan\delta$) değerlerinin frekans ile değişimleri ölçülmüştür. Şekil 4.7. ve 4.8'de sentezlerin $G'-\omega$ ve $G''-\omega$ grafikleri verilmiştir.

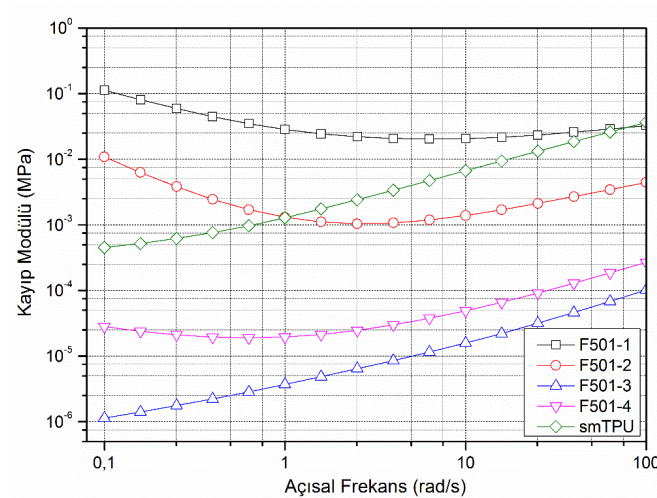
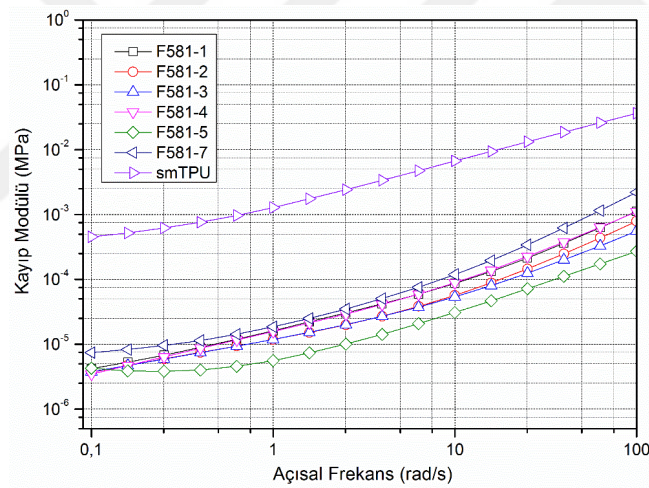


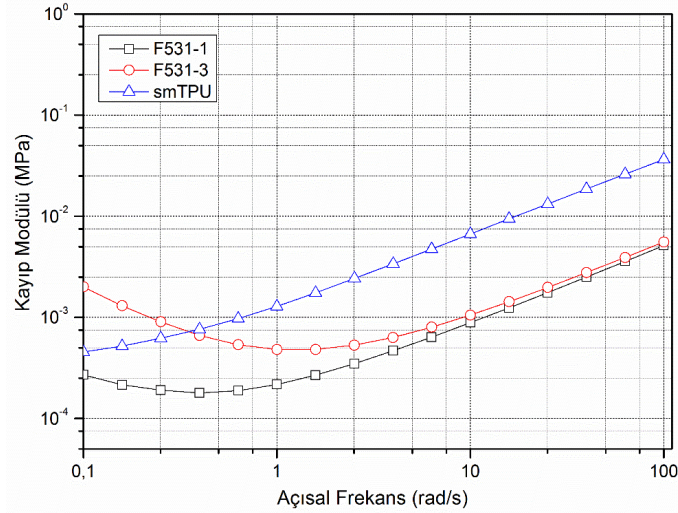
Şekil 4.5. smTPU filmlerin $G'-\omega$ eğrileri

Yapılan frekans tarama testlerinde, F581 poliolü ile hazırlanan bileşimlerin farklılığı, reolojik anlamda çok ciddi bir farklanma yaratmadığı görülmektedir. Baz alınan ticari numuneye yani smTPU'ya özellik bakımından benzerlik gösteremedikleri Şekil 4.7' de görülmektedir.

F501-1 kodlu numuneye bakılacak olursa, frekansa bağlı umursamaz bir modül davranışı sergilediği Şekil 4.7. de gözlenmiştir. SmTPU'ya en yakın modül değerini F501-2 örneğinin verdiğini yine aynı şekilde görmekteyiz. Bu benzer karakter gösterme sebebinin molekül ağırlığı ve zincir dolaşıklılığı olduğu düşünülmektedir.

Diğer numunelerin ise molekül ağırlığının düşüklüğüne bağlı olarak daha düşük modül değerleri sergiledikleri görülmektedir. F531-1 numunesi yine ticari numune olan smTPU ile kıyaslanacak olursa ona daha yakın bir davranış sergilemiş, F531-3 ise biraz daha erken bozunduğu görülmektedir.





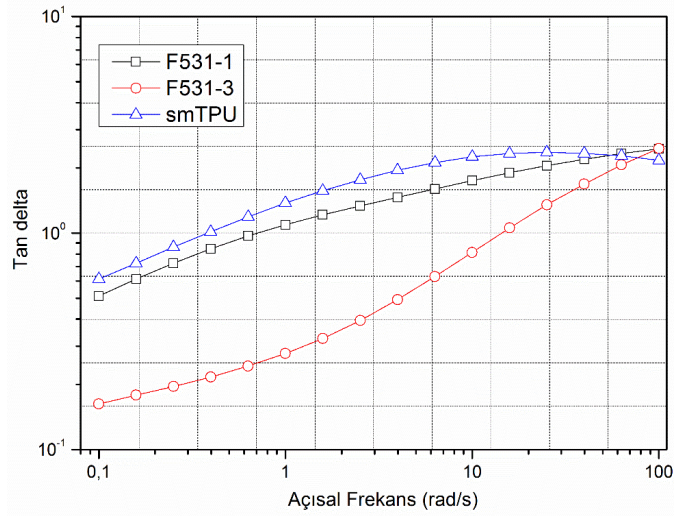
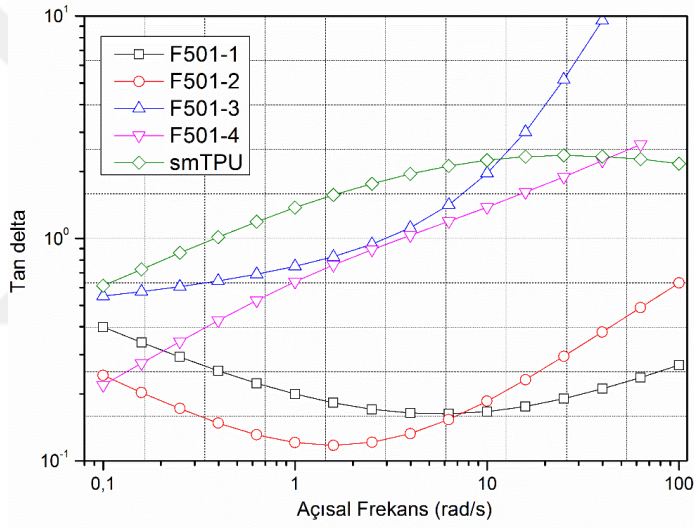
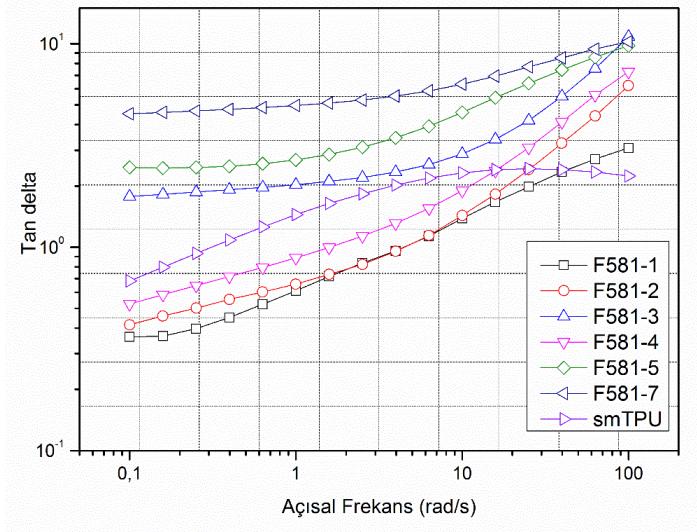
Şekil 4.6. smTPU filmlerin G'' - ω eğrileri

Yapısal değişimlere karşı depolama modülleri, kayıp göre daha hassas olduğundan dolayı viskoelastik yorumlamalar G' (depolama modülü) üstünden yapıldı.

Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan diğer bir önemli parametre ise faz farkıdır ($\tan\delta$). Şekil 4.7.'de sentezlenen numunelerin $\tan\delta$ - ω eğrileri görülmektedir. Faz farkı-frekans eğrilerinde, frekansa bağlı olarak numunelerin reolojik davranışlarındaki değişimler görülmektedir. F581 kodlu poliöl kullanılarak sentezlenmiş olan numunelerde, içeriğin değişimiyle çeşitlenmiş olan sentezlerde gözle görülebilir bir farklanma olmadığı görülmektedir. Düşük frekans bölgelerinde (0.1-1 rad/s) $\tan\delta$ değerlerinde azalma söz konusudur.

SmTPU, F581-2 ve F581-4 kodlu sentezlerin $\tan\delta$ eğrilerinde eğim pozitifken, F581-1 kodlu sentezin eğimi negatiftir. F581-3,5,7 numunelerinin eğimleri ise yatay formda yani sıfır denebilir. F501 poliöl ile hazırlanan sentezlerin $\tan\delta$ eğrilerine bakılacak olursa, F501-3,4 sentezlerine ait eğim pozitifken, F501-1,2 kodlu sentezlerin eğrilerindeki eğimlerin negatif olduğu görülmektedir. Son olarak F531 poliöl ile sentezlenen numunelerin $\tan\delta$ eğrilerindeki eğimlerin pozitif olduğu söylenebilir.

$\tan\delta$ eğrilerindeki eğimin değerlendirilmesinde eğimin negatif olması numunenin sıvı veya viskoz davranış gösterdiğini, eğimin pozitif olması ise katı veya elastik davranış sergilediği anlamındadır. Eğimin sıfır olduğu numune ise yalancı katı-hal davranışına geçiş (perkolasyon) olarak tanımlanmaktadır [35].

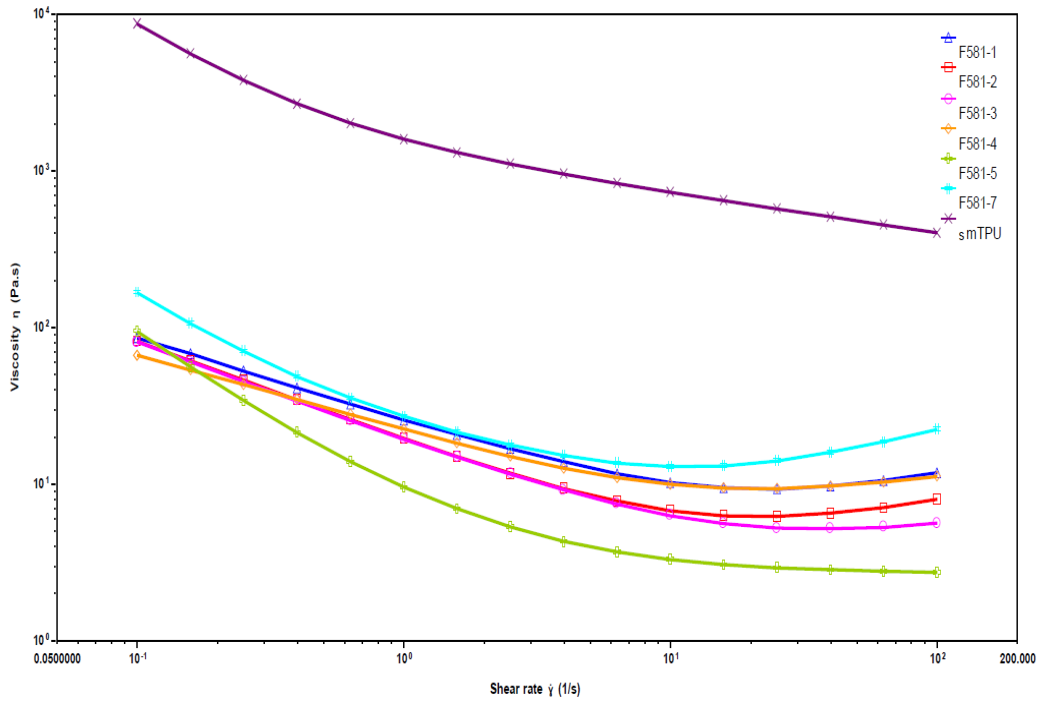


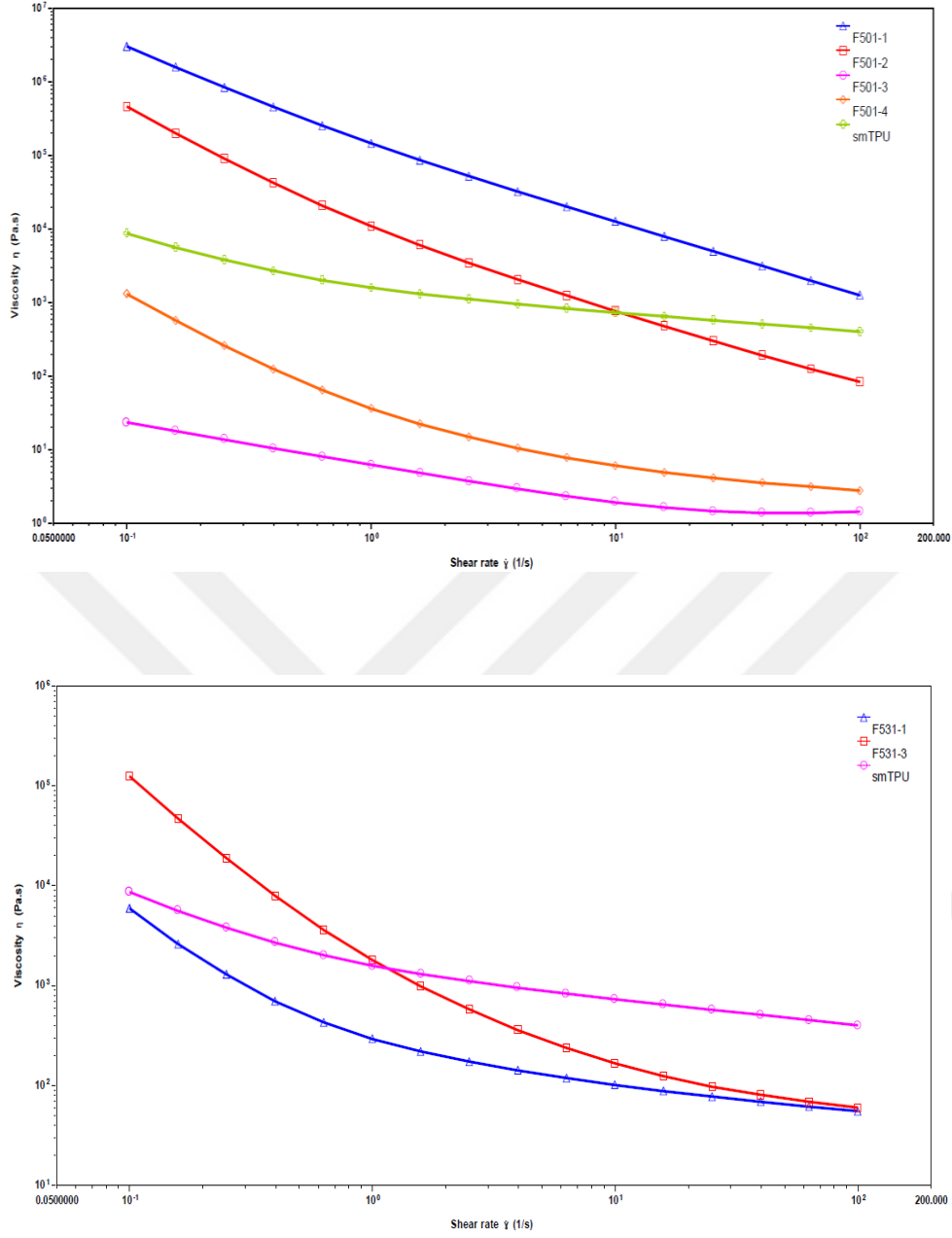
Şekil 4.7. $\tan\delta$ - ω eğriler

Polimerlerin viskoelastik davranışlarının belirlenmesi amacıyla yapılan temel testlerden biri olan frekans tarama testinden kompleks viskozitenin frekans ile değişimi elde edilebilir.

Reolojide viskozite analizi ve modellemesi şekillendirme süreçlerinde meydana gelebilecek yapısal değişimlerin ve bununla birlikte viskozite değişiminin incelenmesi için daha çok kullanılır. Reometrelerde kesme hızıyla gerçek viskozite analizi mümkündür fakat frekans tarama testinden elde edilen kompleks viskozite (η^*) ve frekans (ω) datalarının belirli yöntemlerle gerçek viskozite (η) ve kayma hızı (γ) datalarına çevrilebilmektedir. Bu amaçla kullanılan ve kompleks viskoziteye karşı frekans grafikleriyle gerçek viskoziteye karşı kesme hızı (shear rate) grafiklerinin aynı olduğunun kabul edildiği bir yöntem olan Cox-Merz yöntemi, polimer eriyikleri için kullanılabilir [36].

Şekil 4.8’de sentezlenen numunelerin frekans tarama testinden elde edilen dataların Cox-Merz yöntemi ile viskozite (η) – kesme/kayma hızı (γ) eğrilerine dönüştürülmesiyle elde edilen eğriler verilmiştir.





Şekil 4.8. F581,501,531 poliölü ile sentezlenen numunelerin viskozite-kayma hızı eğrileri

Bu grafiklere genel olarak bakılacak olursa düşük kesme hızı bölgelerinde viskozite yüksekken, artan kesme hızıyla birlikte numunelerin viskozitelerinin azaldığı görülmektedir. Artan kesme hızı ile viskozite değerlerinin azalması kesme incelmesi (shear thinning) davranışı olarak tanımlanmaktadır. Bu davranışın temel sebebi ise kesme yönünde oluşan yönlennmelerin akışı kolaylaştırmasından ileri gelmesidir. Polimer eriyiklerinde zincirlerinin kesme yönünde yönlennmesi, zincir dolaşıklıklarının

(entanglement) çözülerek veya azalarak polimerlerin viskozite değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır [35].

Polimerlerin viskozite-kesme hızı eğrilerinden sıfır kayma hızı viskozitesi (zero shear-rate viscosity) gibi reolojik parametrelerin hesaplanması ve viskozite ile kayma hızı arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacı ile değişik modeller mevcuttur [37, 38].

Bu tez çalışmasında da, akış modellerinden yaygın olarak kullanılan Cross modeli kullanılmış ve hesaplanan parametreler Tablo 4.4, 4.5, 4.6.'da verilmiştir. Tabloda, η_0 sıfır kayma hızı viskozitesini (Pa.s), K karakteristik gevşeme zamanını (consistency), n kesme hızı sabiti ya da power-law sabitini ifade etmektedir.

Tablo 4.4. F581 poliolü ile sentezlenen numunelerin ve ticari numunenin Cross model parametreleri

Örnek kodu	$\eta_0(\text{Pa.s})$	K(s)	n (s)
F581-1	112.735	5.780	1.058
F581-2	119.566	6.304	1.137
F581-3	164.481	11.940	0.940
F581-4	85.748	4.521	1.103
F581-5	4.312	1.671	1.109
F581-7	342.282	11.726	1.408
DP2795A	4.239	1.573	0.727

Tablo 4.5. F501 poliolü ile sentezlenen numunelerin Cross model parametreleri

Örnek kodu	$\eta_0(\text{Pa.s})$	K(s)	n (s)
F501-1	4.993	47438.4	1.171
F501-2	4.023	10062.2	1.365
F501-3	48.557	12.552	0.851
F501-4	1.238	8244.5	1.404

Tablo 4.6. F531 poliölü ile sentezlenen numunelerin Cross model parametreleri

Örnek kodu	$\eta_0(\text{Pa.s})$	K(s)	n (s)
F531-1	5.634	22479.9	1.228
F531-3	6.882	2711.7	1.602

Mikroyapısal analizlerde, daha düşük kesme hızlarının uygulandığı bazı işleme teknikleri ve ekstrüzyon sonrası işlemler için önemli olan sıfır kayma hızı viskozite değeri, artan M_w ile genel olarak artarken, zincir dolaşıklıklarındaki değişimler nedeniyle PDI ile sınırlı bir şekilde artmıştır. Numunelerin viskozite değerlerinin uygulanan kesme hızına duyarlılığını temsil eden power-law (K) sabitindeki değişimler, numunelerin kesme hızı duyarlılığının PDI ve M_w ile genel olarak arttığını göstermiştir [39].

Sıfır kayma hızı viskozitesi molekül ağırlığıyla doğrudan ilişkilidir. Sentezlenen poliollerin molekül ağırlıklarıyla sıfır kayma hızı viskozite değerlerine bakılacak olursa trend genel olarak artan M_w değeri ile birlikte artan η_0 değeri görülmektedir. Ancak bazı numunelerde örneğin F581-1 ve 2 numunelerinin aralarındaki molekül ağırlığı farklanmasıyla sıfır kayma hızı viskozitesi farklanması trendden farklı olarak ters orantılıdır; molekül ağırlığı artmasına rağmen viskozite değerinde düşüş görülmektedir. Bunun sebebinin de yapıdaki dallanmalar veya tersi bir durum için yapıdaki lineerlik olduğu söylenebilir.

4.6. Şekil Hafıza Özelliklerinin Belirlenmesi

Polimerlerin şekil hafıza özelliklerini değiştirebilecek en önemli parametrelerden bazıları, yumuşak-sert bölge içerikleri, kristalinite, yumuşak kısmın uzunluğu, geçiş sıcaklıkları, çapraz bağ yoğunluğu gibi parametrelerdir [40].

Bu çalışmada HOOPOL F531-4000, HOOPOL F581-3000, ve HOOPOL F501-2000 poliollerini kullanılarak farklı sert-yumuşak bölge içeriklerinde, farklı NCO:OH ve poliöl:zincir uzatıcı oranlarında poliüretan filmler hazırlanmıştır.

Literatürde, yumuşak kısmın uzunluğunun arttırılmasıyla şekil hafıza özelliklerinin olumlu bir şekilde etkilendiği, ancak sert segment miktarının arttırılmasıyla da bu özelliğin düştüğü belirtilmiştir [5].

Bu çalışmada farklı oranlarda NCO:OH ve poliöl:zincir uzatıcı miktarlarının şekil hafıza özelliği üzerine etkilerinin neler olduğu araştırıldı. Yapıdaki zincir uzatıcı oranının ve NCO:OH oranlarının değişmesi, hem sert- yumuşak bölge özelliklerin de değişmesine hem de şekil hafıza özelliklerinin değişmesine sebep olmuştur. Bu çalışmada da üç farklı poliolden poliüretan filmler hazırlanmıştır. Polimerlerin erime noktaları göz önüne alınarak geçiş sıcaklığı belirlenecektir ve bu yüzden her polimerin erime noktası birbirinden farklı olmasından dolayı, numunelerin şekil hafıza performansları karşılaştırılabilmesi amacıyla, baz alınan ticari ürünün geçiş sıcaklığı min. sıcaklık olarak seçilmiştir ve 60 °C olarak başlangıç test sıcaklığı belirlenmiştir.

Testte öncelikle 10x50 mm boyutlarında kesilen polimer film örnekleri cihaz çenesine bağlanmıştır. Ardından cihaz sıcaklığı 60°C'ye geldiğinde filme %100 oranında gerilim uygulanmıştır. Gerilim altında film 60°C'den 35°C'ye 5 dakikada soğutulmuştur. Film soğuduktan sonra üzerindeki gerilim kaldırılarak film çenelerden ayrılmıştır ve iki çene arasındaki mesafe ölçülerek kaydedilmiştir. Ardından soğuyarak geçici şekli sabitlenmiş olan filmler 1 dakika boyunca 80 °C'deki etüve konularak bekletilmiştir. Geçici şekillerinin sabitlenmesiyle filmler geçiş sıcaklığı üzerine ısıtılarak kalıcı şekline geri dönmesine bakılmıştır. Sonra etüvden çıkarılan filmlerin yine iki çene arasında kalan mesafesi ölçülerek kaydedilmiştir. Kaydedilen değerlerle yüzde hesabı yapılarak filmlerin % olarak ne kadar geri döndüğü hesaplanmıştır. Aynı prosedür 70 ve 80 °C'de %50 oranında gerilim ile tekrarlanmıştır. Her bir numune için testler ikişer defa tekrar edilmiştir ve elde edilen geri kazanım oranları Tablo 4.7'de verilmiştir.

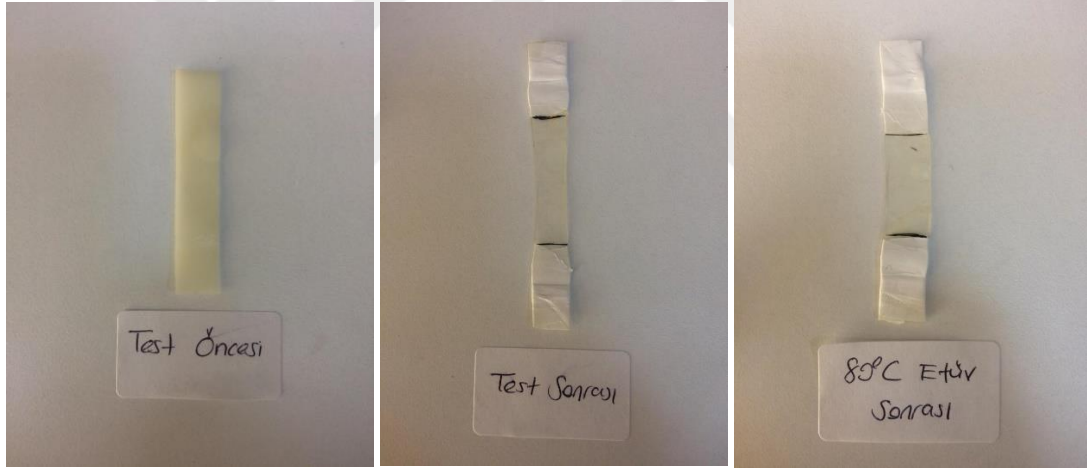
Tablo 4.7. Şekil geri kazanım testi sonuçları

Örnek Kodu	%100GKO @70C	%50GKO @70C	%100GKO @60C	%100GKO @80C
F581-1	Koptu	%44	Koptu	-
F581-2	Koptu	%44	Koptu	-
F581-3	Koptu	%46	Koptu	-
F581-4	%83	%40	-	%88
F581-5	%86	%37	-	%81
F581-7	%93	%47	-	%98
F501-1	%99	%50	-	%98
F501-2	Koptu	%41	%78	Koptu
F501-3	%21	%35	-	Koptu
F501-4	Koptu	%47	Koptu	-
F531-1	Koptu	%50	%89	Koptu
F531-3	Koptu	%42	%91	Koptu
DP2795A	%92	%43	-	%91

*GKO (Geri Kazanım Oranı)



Şekil 4.9. Şekil hafıza testinde numunenin test öncesi ve test esnasındaki görüntüsü



Şekil 4.10. Şekil hafıza testinde sentezlenen bir numunenin değişimine ait görüntüler

Lee vd. çalışmalarında sert bölge miktarının düşük ya da yüksek oluşunun şekil hafıza özelliklerini negatif şekilde etkilediğini bildirmiştir [29].

Ayrıca %50.14 oranında çapraz bağ yoğunluğu içeren F501-1 kodlu numune, diğer numunelere oranla çok daha iyi şekil hafıza özelliği göstermiştir. Chun vd. numunedeki sert kısımların dipol-dipol etkileşimleriyle ve hidrojen bağlarıyla birbirini etkilediğini, yapıdaki önemli bir diğer faktör olan yumuşak kısımların serbestçe hareket edip, numunenin deformasyona uğramış şeklinin korunmasına yardımcı olduğunu iddia etmişlerdir. Sert bölgelerdeki moleküllerin aralarındaki

etkileşimlerinin artmasıyla yumuşak ve sert bölgeler arasındaki faz ayrımı artar ve böylece de şekil hafıza özelliklerinin gelişmesine katkı sağlanmış olur [5].

Tablo 4.7’ de verilen GKO değerlerine bakıldığında bazı örneklerin test esnasında kopmaya uğradığı, bazı ölçümlerin ise yüksek sıcaklığa dayanabilenlerde düşük sıcaklık denemelerinin ve tam tersi olarak da düşük sıcaklıkta kopanların yüksek sıcaklığa dayanamayacağı ön görülüp bu nedenlerden yapılmasına gerek duyulmadığı görülmektedir. Ticari olarak temin edilen ve sentezlenen poliüretan film örneklerinin kıyaslaması için 70 °C sıcaklıkta %50 oranında gerilmeye maruz bırakılarak gerçekleştirilen denemenin sonuçların irdelenmesi yerinde olacaktır. İlgili değerlere bakıldığında ilk olarak ticari olarak temin edilen poliüretan örneğine ait geri kazanım oranı değerine (%43) kıyasla sentezlenen pek çok örneğin daha üstün bir geri kazanım oranına sahip olduğu göze çapmaktadır, bu da çalışmanın odağında yer alan ticari örneklerle yakın veya daha üstün şekil hafıza özelliğine sahip örneklerin sentezlenmesi hususunda önemli bir başarı olarak değerlendirilebilir.

Bilindiği gibi bir polimer için şekil hafıza özelliği uygulama sıcaklığı, uygulanan test prosedürü, polimerin molekül ağırlığı ve en önemlisi de sert/yumuşak segmentleri esas alan bileşimine bağlıdır. Bu perspektiften örnekler ve elde edilen GKO değerleri incelendiğinde, yüksek molekül ağırlığına ve yüksek sert/yumuşak segment oranına sahip F531-1 örneğinin ve bu özelliklere ilaveten kısmi çapraz bağlara sahip olan F501-1 örneğinin en iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Farklı molekül ağırlığına sahip poliollerin kullanımı ile hazırlanan örnekler için poliol tipi sabit tutularak oluşturulan grup sentezlerinde artan sert/yumuşak segment oranları ile GKO değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu eğilimde istisnai bir performans ortaya koyan F581-7 ve F501-4 kodlu örneklerin sentezi esnasında reaksiyon ortamına ilave edilen reaktiflerin ortam koşullarından etkilenerek, hedeflenen yapıdan başka bir bileşimin oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu hususun netleştirilmesi için ileri analitik yöntemlerle bu örneklerin bileşimlerinin detaylandırılmasının uygun olduğu değerlendirilmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada poliester polioller, metilen difenil diizosiyanat (MDI) kullanılarak, katalizör olarak Dibutyltin dilaurat (DBTDL) ve çözücü olarak da N,N-Dimetilformamid (DMF) kullanılarak şekil hafızalı termoplastik poliüretan filmler başarıyla sentezlenmiştir. Zincir uzatıcı türü olarak 1,4-bütandiol (BD) kullanılmıştır. Polimerler, farklı NCO:OH ve polioliol:zincir uzatıcı oranlarında ve üç farklı polioliol kullanılarak farklı molekül ağırlığına sahip numuneler sentezlenmiştir.

Sentezlenen örnekler molekül ağırlığı açısından incelendiğinde beklenildiği gibi molekül ağırlığı yüksek olan F-531(4000 g/mol) kodlu polioliol kullanılarak hazırlanan örneklerin molekül ağırlık değerlerinin diğer örneklerle kıyasla büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca NCO:OH oranının molekül ağırlığı üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

DSC sonuçlarına bakılacak olursa sentezlenen örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarının sert segment: yumuşak segment oranına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değiştiği ve her iki parametreye bağlı olarak T_g değerlerinin arttığı kanısına varılabilir.

DMA sonuçlarından elde edilen verilere bakılacak olursa 25 /+100 °C arasında bütün örnekler için E' değerlerinde artan sıcaklık ile birlikte yaklaşık 50 °C' ye kadar önemli bir değişim görülmezken bu sıcaklığa ulaştıktan sonra önemli bir düşüşün olduğu görülmektedir. Buna göre örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında tümünde camsı geçiş sıcaklığının polioliol türünden ve oranlarından bağımsız olarak yaklaşık 50 °C olduğu görülmektedir. Ticari örnek olan smTPU'nun sentezlenen örneklerle benzer şekilde yaklaşık 50 °C'de T_g verdiği görülmektedir.

Sentezlerin çekme testi sonuçlarına bakılacak olursa gerilim-uzama davranışlarında örneklerin test sırasında gösterdiği maksimum gerilim (σ_{max}) değerlerinde de genel olarak elastik modül (E) değerinin artmasıyla birlikte benzer bir şekilde artış görülmektedir. F581-F501 kodlu polioller kullanılarak sentezlenen yapıların elastik modül değerleri, yapılarındaki NCO: OH oranının artmasıyla azaldığı ancak F-531 polioliolü ile yapılan sentezlerde ise NCO:OH oranının artmasıyla beraber E değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artışın molekül ağırlığı artışına bağlı olarak olduğu, poliollerin molekül ağırlıklarına bakılarak söylenebilir. Trendden farklılık gösteren F-531 polioliolü, polioller içinden en yüksek molekül ağırlığına sahip (4000 g/mol)

polioldür. Örneklerin test sırasında gösterdiği maksimum gerilim ($\sigma_{\max}$) değerlerinde de genel olarak E değerinin artmasıyla birlikte benzer bir şekilde artış görülmektedir.

Filmlere yapılan frekans tarama testleri değerlendirilecek olursa, F581 poliölü ile hazırlanan bileşimlerin farklılığı, reolojik anlamda çok ciddi bir farklanma yaratmadığı görülmektedir. F501 ve F531 poliollerile hazırlanan bileşimlerde ise ciddi farklanmalar gözlenmiştir. Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan diğer bir önemli parametre olan faz farkı-frekans eğrilerinde, frekansa bağlı olarak numunelerin reolojik davranışlarındaki değişimler görülmektedir. F581 kodlu poliöl kullanılarak sentezlenmiş olan numunelerde, içeriğin değişimiyle çeşitlenmiş olan sentezlerde gözle görülebilir bir farklanma olmadığı görülmektedir. Düşük frekans bölgelerinde (0.1-1 rad/s) $\tan\delta$ değerlerinde azalma söz konusudur. SmTPU, F581-2 ve F581-4 kodlu sentezlerin $\tan\delta$ eğrilerinde eğim pozitifken, F581-1 kodlu sentezin eğimi negatiftir. F581-3,5,7 numunelerinin eğimleri ise yatay formda yani sıfır denebilir. F501 poliölü ile hazırlanan sentezlerin $\tan\delta$ eğrilerine bakılacak olursa, F501-3,4 sentezlerine ait eğim pozitifken, F501-1,2 kodlu sentezlerin eğrilerindeki eğimlerin negatif olduğu görülmektedir. Son olarak F531 poliölü ile sentezlenen numunelerin $\tan\delta$ eğrilerindeki eğimlerin pozitif olduğu söylenebilir.

Polimerlerin viskoelastik davranışlarının belirlenmesi amacıyla yapılan temel testlerden biri olan frekans tarama testinden kompleks viskozitenin frekans ile değişimi elde edilebilir. Bu amaçla kullanılan ve kompleks viskoziteye karşı frekans grafikleriyle gerçek viskoziteye karşı kesme hızı (shear rate) grafiklerinin aynı olduğunun kabul edildiği bir yöntem olan Cox-Merz yöntemi, polimer eriyikleri için kullanılabilir. Viskozite-kesme hızı eğrilerine genel olarak bakılacak olursa düşük kesme hızı bölgelerinde viskozite yüksekken, artan kesme hızıyla birlikte numunelerin viskozitelerinin azaldığı görülmektedir. Artan kesme hızı ile viskozite değerlerinin azalması kesme incelmeleri (shear thinning) davranışı olarak tanımlanmaktadır. Bu davranışın temel sebebi ise kesme yönünde oluşan yönlenmelerin akışı kolaylaştırmasından ileri gelmesidir.

Ticari olarak temin edilen ve sentezlenen poliüretan film örneklerinin GKO değerlerine bakıldığında ticari olarak temin edilen poliüretan örneğine ait geri kazanım oranı değerine (%43) kıyasla sentezlenen pek çok örneğin daha üstün bir geri kazanım oranına sahip olduğu göze çapmaktadır, bu da çalışmanın odağında yer alan ticari

örneklere yakın veya daha üstün şekil hafıza özelliğine sahip örneklerin sentezlenmesi hususunda önemli bir başarı olarak değerlendirilebilir.

Bilindiği gibi bir polimer için şekil hafıza özelliği uygulama sıcaklığı, uygulanan test prosedürü, polimerin molekül ağırlığı ve en önemlisi de sert/yumuşak segmentleri esas alan bileşimine bağlıdır. Bu perspektiften örnekler ve elde edilen GKO değerleri incelendiğinde, yüksek molekül ağırlığına ve yüksek sert/yumuşak segment oranına sahip F531-1 örneğinin ve bu özelliklere ilaveten kısmi çapraz bağlara sahip olan F501-1 örneğinin en iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Farklı molekül ağırlığına sahip poliollerin kullanımı ile hazırlanan örnekler için poliollerin sabit tutularak oluşturulan grup sentezlerinde artan sert/yumuşak segment oranları ile GKO değerlerinde artış olduğu görülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Arun, D. I., Chakravarthy, P., Arockiakumar, R., & Santhosh, B. (2018). *Shape memory materials*. CRC Press.
- [2] Gu, X., & Mather, P. T. (2012). Entanglement-based shape memory polyurethanes: synthesis and characterization. *Polymer*, 53(25), 5924-5934.
- [3] Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y., & Purnawali, H. (2010). Shape memory materials. *Materials today*, 13(7-8), 54-61.
- [4] Fan, K., Huang, W. M., Wang, C. C., Ding, Z., Zhao, Y., Purnawali, H., ... & Zheng, L. X. (2011). Water-responsive shape memory hybrid: design concept and demonstration. *Express Polymer Letters*, 5(5).
- [5] Çakmak, E. G. (2013). *Şekil hafızalı poliüretanların performanslarına zincir uzatıcı miktarı etkisinin belirlenmesi* (Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [6] Hiltz, J. A. (2002). Shape Memory Polymers. *Lit Rev*, 36.
- [7] Hu, J., Shape-memory polymer textile, in *Shape-memory polymers and multifunctional composites*. 2010, CRC Press. p. 303-324.
- [8] Xu, J., & Song, J. (2011). Thermal responsive shape memory polymers for biomedical applications. *Biomed. Eng. Front. Chall*, 125-142.
- [9] Aksoy, A. E., Hasirci, V., & Hasirci, N. (2008, August). Surface modification of polyurethanes with covalent immobilization of heparin. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 269, No. 1, pp. 145-153). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [10] Hepburn, C. (2012). *Polyurethane elastomers*. Springer Science & Business Media.
- [11] Bartın, D., Kuru ,Zehra, (2021).*Şekil Hafızalı Poliüretanlar*.
- [12] Behl, M., & Lendlein, A. (2010). Overview of shape-memory polymers. In *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites* (pp. 11-30). CRC Press.
- [13] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077-1135.
- [14] Behl, M., & Lendlein, A. (2007). Actively moving polymers. *Soft Matter*, 3(1), 58-67.
- [15] Vernon, L. B., & Vernon, H. M. (1941). *U.S. Patent No. 2,234,993*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [16] Liu, C., Qin, H., & Mather, P. T. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of materials chemistry*, 17(16), 1543-1558.
- [17] Behl, M., & Lendlein, A. (2007). Shape-memory polymers. *Materials today*, 10(4), 20-28.
- [18] Leng, J., & Du, S. (Eds.). (2010). *Shape-memory polymers and multifunctional composites*. CRC Press.
- [19] Lendlein, A., & Kelch, S. (2005). Shape-memory polymers as stimuli-sensitive implant materials. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*, 32(2), 105-116.
- [20] Bonfil, M. *Polietilen Glikol Ve Hint Yağı Temelli Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Poliüretan Filmlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu* (Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [21] Hu, J. (2007). *Shape memory polymers and textiles*. Elsevier.
- [22] Wong, Y., Kong, J., Widjaja, L. K., & Venkatraman, S. S. (2014). Biomedical applications of shape-memory polymers: how practically useful are they?. *Science China Chemistry*, 57(4), 476-489.
- [23] Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., & Lu, J. (2012). Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in polymer science*, 37(12), 1720-1763.
- [24] Gallu, R., Méchin, F., Dalmas, F., Gérard, J. F., Perrin, R., & Loup, F. (2020). On the use of solubility parameters to investigate phase separation-morphology-mechanical behavior relationships of TPU. *Polymer*, 207, 122882.
- [25] Hu, J., Meng, H., Li, G., & Ibekwe, S. I. (2012). A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Materials and Structures*, 21(5), 053001.
- [26] Leng, J., Lu, H., & Du, S. (2010). Multifunctional shape-memory polymers and actuation methods. In *Shape-memory polymers and multifunctional composites* (pp. 143-212). CRC Press.
- [27] Sánchez-Adsuar, M. S., Papon, E., & Villenave, J. J. (2001). Properties of thermoplastic polyurethane elastomers chemically modified by rosin. *Journal of applied polymer science*, 82(14), 3402-3408.
- [28] Jiang, H. Y., & Schmidt, A. M. (2010). The structural variety of shape-memory polymers. In *Shape-memory polymers and multifunctional composites* (pp. 31-74). CRC Press.

- [29] Lee, B. S., Chun, B. C., Chung, Y. C., Sul, K. I., & Cho, J. W. (2001). Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect. *Macromolecules*, 34(18), 6431-6437.
- [30] Chen, S., Hu, J., Liu, Y., Liem, H., Zhu, Y., & Liu, Y. (2007). Effect of SSL and HSC on morphology and properties of PHA based SMPU synthesized by bulk polymerization method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(4), 444-454.
- [31] Liu, Y., & Leng, J. (2010). Applications of shape-memory polymers in aerospace. In *Shape-memory polymers and multifunctional composites* (pp. 243-276). CRC Press.
- [32] Baer, G., Wilson, T. S., Matthews, D. L., & Maitland, D. J. (2007). Shape-memory behavior of thermally stimulated polyurethane for medical applications. *Journal of applied polymer science*, 103(6), 3882-3892.
- [33] Kabir, S., Kim, H., & Lee, S. (2020). Physical property of 3D-printed sinusoidal pattern using shape memory TPU filament. *Textile Research Journal*, 90(21-22), 2399-2410.
- [34] Kaşgöz, A., (2017). *Elektromanyetik dalga kalkanlama özelliğine sahip polimer kompozitlerin geliştirilmesi ve yapı-performans ilişkilerinin incelenmesi..*
- [35] Kaşgöz, A., (2012). *Karbon dolgulu siklo-olefin kopolimer (COC) kompozitlerin reolojik davranışlarının incelenmesi.*
- [36] Krishnamoorti, R., Ren, J., & Silva, A. S. (2001). Shear response of layered silicate nanocomposites. *The Journal of Chemical Physics*, 114(11), 4968-4973.
- [37] García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F. J., Martínez-Boza, F., Mackley, M. R., & Gallegos, C. (2004). The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Rheologica Acta*, 43(5), 482-490.
- [38] Safadi, B., Andrews, R., & Grulke, E. A. (2002). Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films. *Journal of applied polymer science*, 84(14), 2660-2669.
- [39] Kurt, G., & Kasgoz, A. (2021). Effects of molecular weight and molecular weight distribution on creep properties of polypropylene homopolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(30), 50722.
- [40] Lee, S. H., Kim, J. W., & Kim, B. K. (2004). Shape memory polyurethanes having crosslinks in soft and hard segments. *Smart materials and structures*, 13(6), 1345.
- [41] <https://www.yymedikal.com.tr/kateter>

[42] <https://www.turkchem.net/sekil-hafizali-poliuretanlar.html>

[43] <https://www.medikalakademi.com.tr/stent-nedir-nasil-takilir-hangi-durumlarda-uygulanir-riskleri-nelerdir/>



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2014 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2019 yılında mezun oldu. 2019 yılında aynı bölümde yüksek lisans eğitimine başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Kurt G., Kaya M.A., Şekil Hafıza Özellikli Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu, *8. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu(on-line)*, Haziran 18-19, Eskişehir. 2021.

